

La microscopie électrochimique à balayage

Vers un véritable microscope chimique

Philippe Hapiot

| | |
|------------------|--|
| Résumé | Les méthodes électrochimiques basées sur l'utilisation d'électrodes de taille micrométrique (UME) ou plus petites constituent une avancée considérable de ces dernières années. La microscopie électrochimique (SECM) est utilisée pour sonder les propriétés chimiques d'une surface. Son principe repose sur l'interaction d'une espèce chimique générée en solution à l'UME avec la surface qui va être sondée. Les principes du SECM, ses avantages, ses possibilités et limitations seront développés et illustrés dans cet article. |
| Mots-clés | Microscopie électrochimique, SECM, ultra-micro-électrodes, interface solide/liquide, interface liquide/liquide. |
| Abstract | Scanning electrochemical microscopy: towards a true chemical microscope Electrochemical methods based on the use of micro-sized electrode (UME) or smaller are a step forward in recent years. Scanning electrochemical microscopy (SECM) is used for probing the chemical properties of a surface. Its principle is based on the interaction of a chemical species generated in solution at the UME with the surface to be probed. The principles of SECM, its advantages, possibilities and limitations will be developed and illustrated in this paper. |
| Keywords | Electrochemical microscopy, SECM, ultra-micro-electrodes, solid/liquids interfaces, liquid/liquid interfaces. |

La microscopie électrochimique à balayage (SECM, pour « scanning electrochemical microscopy ») est une technique dont le principe ressemble à celui des microscopies à champ proche. Elle permet d'examiner la topographie « chimique » d'une surface immergée dans une solution contenant un électrolyte. Cette méthode est aujourd'hui un puissant outil d'étude des interfaces ou des processus qui se déroulent dans son voisinage à des échelles sous-micrométriques. Dans cet article, seront présentés les principes de cette technique, illustrés par quelques exemples, et les principaux domaines d'application actuels. Compte tenu de la diffusion très rapide de la méthode dans des domaines très divers allant de la biologie, la chimie analytique à la réactivité, il est en effet difficile de présenter une vue exhaustive de tous les usages de la SECM, cette technique permettant aussi bien de suivre les transferts d'électron, d'ion ou de molécules à une interface, qu'elle soit solide-liquide, liquide-liquide ou encore liquide-air [1-4].

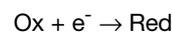
Dans les années 1980, les premiers travaux relatifs au microscope électrochimique coïncident avec le développement des techniques basées sur l'emploi d'électrodes de taille micrométrique appelées ultra-micro-électrodes (UME) [5-6]. C'est également à cette période que sont découvertes les microscopies en champ proche : microscopie à effet tunnel (STM), puis par force atomique (AFM). Plusieurs groupes ont alors imaginé d'utiliser les propriétés particulières des UME pour aller examiner « électrochimiquement » une surface ou les processus se produisant dans la solution à sa proximité [1-2]. En raison de leur petite taille, les UME ont comme propriété remarquable de permettre l'établissement rapide de conditions stationnaires qui ne dépendent que de

l'environnement proche de l'électrode. Toutefois, la SECM est longtemps restée essentiellement une technique de spécialistes et ne s'est vraiment démocratisée que relativement récemment avec le développement d'équipements commerciaux. Une simple analyse bibliographique avec le mot « SECM » montre que près de deux tiers des publications référencées ont été produites ces cinq dernières années [7].

Principes de la microscopie électrochimique

Feedback mode

L'utilisation moderne de la SECM est intimement liée à la notion de contre-réaction électrochimique ou « feedback mode », introduite par le groupe de Allen J. Bard à la fin des années 80 [8]. Dans cette configuration, une ultra-micro-électrode (UME) joue le rôle d'électrode-sonde. Elle est placée avec la surface à étudier dans une solution contenant une espèce électroactive, Ox, susceptible de se réduire (ou de s'oxyder). Un potentiel suffisamment négatif est appliqué à l'UME (ou au contraire suffisamment positif, si la forme active du médiateur est produite par oxydation), de manière à ce que la réduction (ou l'oxydation) du médiateur se produise dans des conditions où celle-ci est gouvernée par la vitesse de diffusion de l'espèce en solution :



Très rapidement, le courant traversant l'UME ne varie plus avec le temps, ce qui signifie que les profils des concentrations des espèces en solution, Ox et Red, sont également fixés. On peut donner comme image pour une

Courbes d'approche

En parallèle à une utilisation en imagerie, l'expérience classique de SECM est l'enregistrement de courbes dites « courbes d'approche » où la variation du courant stationnaire est enregistrée en fonction de la distance substrat/UME. Qualitativement, l'observation d'un feedback positif ou négatif renseigne directement sur la réactivité locale du médiateur avec le substrat. Dans ces expériences, il n'est pas nécessaire que l'échantillon soit connecté électriquement bien que le contrôle du potentiel du substrat apporte une nouvelle source d'information. Par exemple, il est possible d'étudier des échantillons pour lesquels la connexion électrique est un problème ou qui ne peuvent pas être polarisés pour des raisons de stabilité de l'échantillon. Le processus est toutefois plus compliqué, car il est nécessaire de tenir compte des phénomènes de transport de charge à l'intérieur de l'échantillon et des réactions redox susceptibles de se produire à l'extérieur du cône de diffusion de l'UME. Pour illustrer ce point, nous avons récemment utilisé cette approche au laboratoire pour examiner les propriétés redox de surfaces de silicium modifiées [11] et celles des éléments qui étaient greffés (notamment des nanotubes de carbone) [12] (voir exemple *figure 4*), ou encore les processus de réduction du platine sur une interface nanostructurée non conductrice macroscopiquement [13].

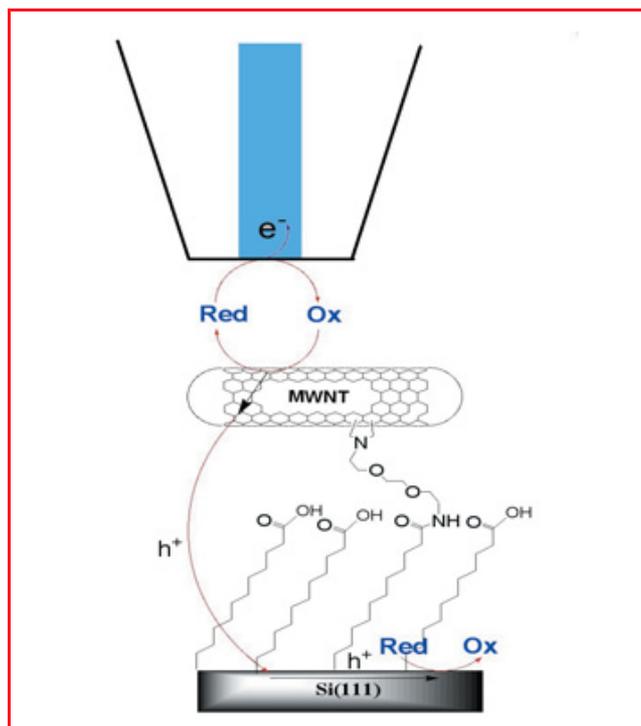


Figure 4 - Étude SECM d'une surface de silicium modifiée par des nanotubes.

Les étapes de transferts électroniques font intervenir un premier échange sur le nanotube, puis un second transfert vers le substrat de silicium. Ce mécanisme a été établi d'après les courbes d'approche.

Mode UME générateur/substrat collecteur

Dans le cas où le substrat est connecté électriquement, il peut être utile d'enregistrer le courant qui traverse le substrat. Cette variante de la SECM est souvent désignée dans la littérature sous le terme « TG/SC » ou « tip génération/substrate collection » [1-3]. Elle implique l'enregistrement

simultané des courants traversant l'UME et le substrat pour obtenir le facteur de collecte (rapport entre le courant traversant le substrat sur celui de l'UME). Une valeur notablement différente de 1 pour de faibles valeurs de la distance UME-substrat indique généralement que l'espèce Red se décompose pendant sa diffusion entre l'UME et le substrat par un processus chimique homogène [14].

Mode substrat générateur/UME collecteur

Ce mode SG/TC ne rentre pas vraiment dans la définition moderne de la SECM dans la mesure où il n'implique pas la notion de contre-réaction électrochimique [1-2]. Historiquement, il correspond aux premières expériences de microscopie réalisées [5]. Dans ce mode, l'UME n'est pas active et ne sert qu'à détecter une ou plusieurs espèces électroactives produites à la surface de l'échantillon, par exemple une macro-électrode, une cellule vivante, un catalyseur supporté... Contrairement à la SECM en mode « feedback », on doit minimiser les interactions entre l'électrode sonde et les espèces produites par le substrat, l'UME devant être aussi invisible que possible pour le substrat, ce qui implique d'utiliser des électrodes de très petite taille afin de minimiser les effets de blocage de la diffusion [15] (*figure 2c*). Cette approche a été utilisée avec succès pour suivre les profils de concentration à une électrode correspondant à des réactions ou des modes de transports complexes [15]. D'une manière générale, c'est l'outil de choix pour suivre une réaction enzymatique, de corrosion, ou encore l'émission chimique de molécules par des cellules vivantes [16].

Instrumentation et traitement

Équipement et UME

La démocratisation de la SECM va de paire avec l'apparition d'équipements commerciaux, que ce soit pour le microscope lui-même ou les UME. Une électrode sonde typique pour la SECM est une UME de quelques microns de rayon. Celle-ci peut être facilement fabriquée en utilisant des fils de taille micrométrique disponibles dans le commerce. Plusieurs procédés de fabrication ont été décrits dans la littérature [1-2], qui sont en général basés sur le scellement dans un capillaire en verre d'un microfil suivi par diverses opérations de polissage ou d'étirage. Comme indiqué plus haut, la résolution spatiale de la méthode est directement liée à la taille de l'UME. D'un point de vue pratique, l'utilisation d'UME avec un rayon dans la gamme du micromètre apporte un excellent rapport entre faisabilité et résolution. Toutefois, des expériences de SECM avec des électrodes de quelques dizaines de nanomètres ont déjà été réalisées [2], même si celles-ci ne sont pas encore utilisées en routine aujourd'hui.

Le schéma de base d'un microscope SECM (à savoir que le même mot qualifie la technique et l'appareil) est représenté sur la *figure 5*. Il est constitué d'une cellule électrochimique et d'un bipotentiostat permettant de contrôler le potentiel appliqué à l'UME et au substrat. On y trouve une électrode de référence et une contre-électrode comme dans un dispositif électrochimique classique. Un point important est le positionnement précis de l'électrode qui doit pouvoir être déplacée dans le plan de l'échantillon et en hauteur. Ce contrôle est généralement assuré par un ensemble de piézo-positionneurs associés à des moteurs pas à pas. Il existe plusieurs équipements de SECM commerciaux fonctionnant sur la base du schéma et qui

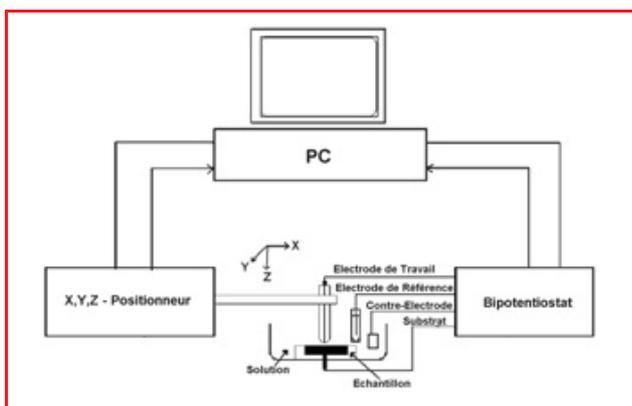


Figure 5 - Instrumentation du SECM.

permettent d'atteindre en routine les résolutions nécessaires à l'emploi d'UME.

Théorie et traitement des données

En général, l'analyse quantitative des données de la SECM demande la résolution numérique de systèmes d'équations aux dérivées partielles qui décrivent les phénomènes de diffusion-réaction [17]. Dans le cas de réactions hétérogènes simples se produisant à la surface du substrat, notamment une réaction d'échange d'électron, il existe des solutions analytiques approchées permettant une analyse rapide des signaux [18].

Il faut souligner que de nombreuses situations expérimentales peuvent être analysées par ces courbes théoriques qui permettent la mesure de vitesses de transfert d'électron apparentes. Ce type de traitement est le plus couramment utilisé et a notamment été appliqué pour suivre et caractériser les transferts d'électron au travers de couches auto-assemblées ou de plus gros objets comme des nanotubes immobilisés sur silicium, ou encore pour analyser les transferts d'électron dans les cellules vivantes...

Quelques domaines d'application illustrative de la SECM

Transfert d'électron à l'interface solide/liquide

Ce type d'étude reste le plus répandu. Les cinétiques des transferts d'électron hétérogènes sont d'une importance fondamentale pour de nombreux systèmes et l'on trouve des utilisations dans des domaines d'application très divers concernant des dispositifs électroanalytiques, l'électronique moléculaire, les accumulateurs, les piles à combustible... [1]. Concernant l'électronique moléculaire, la méthode permet l'étude de surface de semi conducteur, notamment le silicium dopé. Par exemple, les processus de transfert électronique dans des structures complexes ont été étudiés : surfaces de silicium portant des nanotubes greffés de manière covalente (figure 4) [12], couches isolantes organiques nanométriques [11] ou entités redox immobilisées à l'extrémité de chaînes alkyles [19].

Transfert d'électron et d'ion à l'interface liquide/liquide

Les transferts de charge à l'interface entre deux solutions non miscibles peuvent être suivis par une adaptation de la

SECM. Dans ce cas, une UME est placée dans l'une des phases dont la taille peut être réduite à une micropipette et où l'ouverture est utilisée pour approcher l'interface. Les travaux récents concernent par exemple les transferts d'électron à l'interface eau/liquide ionique [20], les transferts d'ion au travers d'une interface polarisée [21]...

Électrocatalyse

Les possibilités de la SECM dans ce domaine sont très importantes. On peut citer l'imagerie chimique des efficacités catalytiques sur un substrat ou en fonction de la composition du catalyseur [22], ou les très nombreuses expériences d'imagerie de l'activité enzymatique [3].

Applications en biologie

De nombreux travaux relatifs à des systèmes biologiques ont été publiés, que ce soit en rapport avec des systèmes enzymatiques [23] ou des cellules vivantes [2]. On peut citer le suivi de la respiration cellulaire, des processus redox, ou l'imagerie de cellules vivantes. Dans le domaine des systèmes enzymatiques, ces études ont par exemple permis de suivre l'activité enzymatique et d'optimiser l'activité d'enzymes immobilisées sur une surface [24], ou la détection de protéines à des seuils de l'ordre de 0,1 ng [25]. À titre d'exemple, la figure 6 représente le principe de détection d'une enzyme redox immobilisée sur une surface. En mode feedback, le cofacteur de l'enzyme (med) est généré à la surface de l'électrode et va déclencher la réaction enzymatique [2-3].

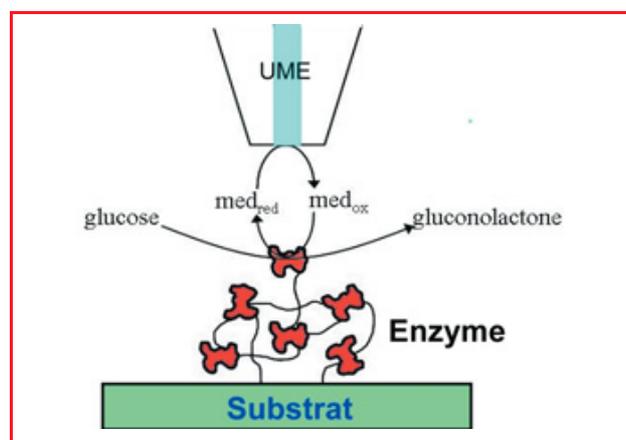


Figure 6 - Principe d'étude par SECM d'une enzyme immobilisée en mode feedback, ici la glucose oxydase.

L'activité enzymatique est suivie par l'augmentation du courant au niveau de l'UME. Le médiateur est un couple redox réversible connu pour donner une bonne activité catalytique, par exemple certains dérivés du ferrocène.

Modification localisée d'une surface

La SECM peut également être utilisée pour fabriquer des structures, par exemple en déposant un métal, une couche organique [26], ou encore en transformant la nature chimique de la surface dans des couches d'enzymes prédéposées [2] ou sur des surfaces de téflon [27].

Pour en savoir plus

Comme indiqué plus haut, il est n'est pas possible en quelques pages de présenter une liste exhaustive de toutes

les applications de la SECM. Le lecteur pourra consulter les références citées à l'intérieur des publications signalées à la fin de ce document. Pour les aspects fondamentaux et discussions autour des principales applications, les références [1] et [4] constituent d'excellentes introductions et présentations. Les références [2] et [3] font le point sur les applications plus récentes et décrivent de manière plus détaillée les exemples précédents.

Références

- [1] *Scanning Electrochemical Microscopy*, A.J. Bard, M.V. Mirkin (eds), John Wiley & Sons, **2001**.
- [2] Sun P., Laforge F.O., Mirkin M.V., Scanning electrochemical microscopy in the 21st century, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, p. 802.
- [3] Wittstock G., Burchardt M., Pust S.E., Shen Y., Zhao C., Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 1584.
- [4] Kanoufi F., Microscopie électrochimique : des microélectrodes pour étudier ou modifier les interfaces, *L'Act. Chim.*, **2007**, *311*, p. 36.
- [5] Engstrom R.C., Weber M., Wunder D.J., Burgess R., Winguist S., Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, p. 844.
- [6] Lin L.C.W., Fan F.-R.F., Bard A.J., High resolution photoelectrochemical etching of n-gaAs with the scanning electrochemical and tunneling microscope, *J. Electrochem Soc.*, **1987**, *134*, p. 1038.
- [7] Source : Web of Sciences®, ISI Web of Knowledge®.
- [8] Bard A.J., Fan F.-R.F., Kwak J., Lev O., Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 132.
- [9] Bard A.J., Fan F.-R.F., Pierce D.T., Unwin P.R., Wipf D.O., Zhou F.M., Chemical imaging of surfaces with the scanning electrochemical microscope, *Science*, **1991**, *254*, p. 68.
- [10] Zigah D., Pellissier M., Barrière F., Downard A.J., Hapiot P., *Electrochemistry Commun.*, **2007**, *9*, p. 2387.
- [11] Ghilane J., Hauquier F., Fabre B., Hapiot P., Scanning electrochemical microscopy investigations of monolayers bound to p-type silicon substrates, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, p. 6019.
- [12] Hauquier F., Pastorin G., Hapiot P., Prato M., Bianco A., Fabre B., Carbon nanotube-functionalized silicon surfaces with efficient redox communication, *Chem. Commun.*, **2006**, *43*, p. 4536.
- [13] Ghilane J., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Simonet J., Hapiot P., Reactivity of platinum metal with organic radical anions from metal to negative oxidation states, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 6654.
- [14] Unwin P.R., Bard A.J., Scanning electrochemical microscopy. 9. Theory and application of the feedback mode to the measurement of following chemical reaction rates in electrode processes, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 7814.
- [15] Baltes N., Thouin L., Amatore C., Heinze J., Imaging concentration profiles of redox-active species with nanometric amperometric probes: Effect of natural convection on transport at microdisk electrodes, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 1431.
- [16] Amatore C., Arbault S., Guille M., Lemaitre F., The nature and efficiency of neurotransmitter exocytosis also depend on physicochemical parameters, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, *8*, p. 1597.
- [17] Fullan Q., Fisher A.C., Denuault G. Applications of the boundary-element method in electrochemistry-scanning electrochemical microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 4387.
- [18] Lefrou C., A very easy kinetics determination for feedback curves with a microdisk SECM tip and rather rapid substrate reaction, *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, *601*, p. 94.
- [19] Hauquier F., Ghilane J., Fabre B., Hapiot P., Conducting ferrocene monolayers on non conducting surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *730(9)*, p. 2748.
- [20] Laforge F.O., Kakiuchi T., Shigematsu F., Mirkin M.V., Comparative study of electron transfer reactions at the ionic liquid/water and organic/water interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 15380.
- [21] Sun P., Zhang Z., Gao Z., Shao Y.H., Probing fast facilitated ion transfer across an externally polarized liquid-liquid interface by scanning electrochemical microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 3445.
- [22] Fernandez J.L., Walsh D.A., Bard A.J., Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au), *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 357.
- [23] Wilhelm T., Wittstock G., Analysis of interaction in patterned multienzyme layers by using scanning electrochemical microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 2247.
- [24] Fernandez J.L., Mano N., Heller A., Bard A.J., Optimization of "wired" enzyme O₂-electroreduction catalyst compositions by scanning electrochemical microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 6355.
- [25] Carano M., Lion N., Abid J., Girault H.H., Detection of proteins on poly(vinylidene difluoride) membranes by scanning electrochemical microscopy, *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, p. 1217.
- [26] Radtke V., Heinze J., Scanning electrochemical microscopy as a versatile tool for modifying surfaces, *Zeit. Fur Physik. Chem., Int. J. of Res. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *218*, p. 103.
- [27] Combellas C., Ghilane J., Kanoufi F., Mazouzi D., Surface modification of halogenated polymers. 7. Local reduction of poly(tetrafluoroethylene) and poly(chlorotrifluoroethylene) by a scanning electrochemical microscope in the feedback mode, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 6391.



Philippe Hapiot

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire des Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1*, où il étudie l'électrochimie moléculaire et la réactivité d'espèces en solution ou sur des surfaces fonctionnelles.

* Laboratoire des Sciences chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Équipe MACSE, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
Courriel : philippe.hapiot@univ-rennes1.fr

www.bio-logic.info

SP-300: POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT

NOUVEAU

Conçu pour toutes les mesures de corrosion grâce à :

- EIS de 10 µHz à 2 MHz
- Amplification 48 V sur +/- 1 A
- Mesures sur site (Masse flottante)
- Logiciel EC-Lab: contrôle / traitement de données
- Plus de 45 techniques électrochimiques
- Résolution de potentiel 750nV
- Interface USB2.0/Ethernet
- Amplificateur bas courant pour mesure EIS sur revêtements

Bio-Logic vous propose une gamme d'équipement pour la recherche en électrochimie

... Sélectionnez le potentiostat qu'il vous faut!

VMP3: POTENTIOSTAT MULTICANAUX

...Et une gamme étendue d'accessoires

NOUVEAU

- Multi-cellules
- Multi-utilisateurs
- Canaux indépendants
- Options d'amplification
- Mesures bas-courant
- Mesures EIS

Bio-Logic SAS
1 rue de l'Europe
38640 CLAIX- France
Tel: +33 47 6 98 68 31
Fax: +33 4 76 98 69 09