

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 12.07.91.

⑫③ Priorité : 16.07.90 JP 18525090.

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la demande : 17.01.92 Bulletin 92/03.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY — JP et MITSUBISHI PENCIL KABUSHIKI KAISHA — JP.

⑦② Inventeur(s) : Kaneko Hiroko, Yamada Masahiro, Shigematsu Yukifumi, Mizutani Wataru, Negishi Akira, Kawakubo Takamasa et Suda Yoshihisa.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf Warcoin Ahner.

⑤④ Microélectrode au carbone conique et procédé pour sa production.

⑤⑦ On produit une microélectrode au carbone conique en extrudant une matière organique ou une composition composée de poudre fine de carbone cristallin et d'un liant organique en une forme de mince bâtonnet en carbonisant ledit bâtonnet par calcination pour produire un mince bâtonnet de carbone pur, en plongeant le mince bâtonnet résultant comme anode dans une solution électrolytique, en étirant graduellement le mince bâtonnet tout en oxydant électrochimiquement la partie d'extrémité du mince bâtonnet. On relie alors un fil conducteur à la partie épaisse du mince bâtonnet, puis on recouvre toute sa surface sauf la partie d'extrémité coniquement pointue.

On peut utiliser l'électrode au carbone conique pour diverses mesures électrochimiques et pour un microscope à effet tunnel à balayage.

FR 2 664 734 - A1



MICROELECTRODE AU CARBONE CONIQUE ET PROCEDE
POUR SA PRODUCTION

5 L'invention concerne une microélectrode
au carbone conique et un procédé de production de
ladite microélectrode au carbone conique.

10 Plus particulièrement, l'invention concerne
une microélectrode au carbone conique pour la volta-
métrie, les détecteurs électro-chimiques, les sondes
et les électrodes pour STM ("Scanning Tunneling Micros-
cope" - microscope à effet tunnel à balayage), et
un procédé apparenté, les capteurs pour l'analyse
de l'environnement, les capteurs pour pour test patho-
logique, les électrodes sondes aux fins de détection
15 utilisées dans les systèmes corporels vivants, les
aliments, etc, où l'absence de toxicité et l'inocuité
sont strictement requises, etc, et un procédé pour
sa production.

20 Les procédés de détection électrochimique,
comme la voltamétrie, la chromatographie en phase
liquide haute performance, les capteurs, etc, sont
largement utilisés pour des mesures très sélectives
et très sensibles.

Par conséquent, on utilise souvent ce procédé pour l'analyse ou l'évaluation d'échantillons cliniques de corps vivants et d'échantillons d'environnement contenant des composants à ne mesurer qu'en quantités
5 extrêmement faibles, avec de nombreux composés qui coexistent avec eux.

Un élément important déterminant le comportement du détecteur électrochimique est une électrode de travail, et le type de matière de l'électrode
10 de travail choisie influence largement les types de substances que l'on peut mesurer, la sensibilité, la sélectivité, et la possibilité d'une analyse quantitative.

Jusqu'à présent, comme électrodes pour
15 les mesures électrochimiques, on a examiné diverses électrodes au mercure, au platine, en or, en cuivre, en argent, en carbone (carbone de type vitreux) (GC), fibre de carbone (CF), pâte de carbone (CP), graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), etc.

20 Parmi eux, on utilise surtout une électrode au mercure et GC comme électrode pour la polarographie et comme électrode pour un détecteur électrochimique, respectivement.

Cependant, le mercure n'est pas souhaitable
25 du point de vue de la protection de l'environnement étant donné ses propriétés d'empoisonnement, et par conséquent on recherche des électrodes non susceptibles de provoquer un empoisonnement et donnant de bons résultats au lieu d'une électrode au mercure.
30 Bien qu'une électrode en GC soit composée de carbone non toxique, il est difficile de traiter la surface de l'électrode, la reproductibilité du résultat de

la mesure n'est pas bonne, et en outre son utilisation pose certains problèmes.

5 D'autres électrodes métalliques sont susceptibles d'empoisonner un système corporel vivant et sont coûteuses, et leurs caractéristiques électrochimiques présentent à la fois des avantages et des inconvénients.

10 Les présents inventeurs ont trouvé qu'une matière de carbone composite GRC (carbone renforcé de graphite) ayant été utilisée comme crayon mécanique présente d'excellentes caractéristiques comme électrode pour les mesures électrochimiques, et ils ont réussi à utiliser le plomb comme électrode et proposé une électrode au carbone composite de graphie (GRC)
15 pouvant être facilement utilisée (demande de brevet japonais n° Sho 63 - 78698) comme électrode.

En outre, ils ont réussi à rendre le GRC mince (demande de brevet japonais n° Hei 1 - 250772).

20 Depuis quelques temps, il est devenu très important d'obtenir une information physiologique dans une partie localisée d'un organisme vivant, par exemple un système cellulaire nerveux in vivo et in situ au moyen d'une électrode pour mesure électrochimique.

25 On a également produit le GRC mince mentionné ci-dessus dans une telle perspective. Autrement dit, il est demandé de mesurer la modification dans le temps des réponses de cellules nerveuses et des quantités de transmission chimique sécrétées par les
30 cellules nerveuses en mettant une électrode au voisinage des cellules nerveuses dans le corps vivant à mesurer ou en piquant directement une électrode

dans un corps vivant pour stimuler directement le nerf de manière à donner un stimulus physique, chimique ou électrique.

5 Ainsi, une électrode très mince (de l'ordre du micromètre) non toxique pour les cellules est nécessaire.

 Le GRC mince de l'une des demandes de brevets antérieures mentionnées ci-dessus, peut être utilisé de manière suffisante pour cet objectif, et on a
10 déjà montré que l'on peut réaliser une analyse quantitative de la dopamine et de la vitamine C.

 Cependant, le GRC est quoiqu'il en soit si mince que la résistance électrique est un peu élevée et que sa résistance mécanique n'est pas
15 suffisante, en fonction de l'endroit à piquer avec le GRC et par conséquent on souhaite disposer d'une électrode mince, plus résistante.

 On a procédé à des recherches sur la fabrication d'une électrode en utilisant une fibre de
20 carbone mince de manière similaire à ce qui est dit ci-dessus, mais il est difficile de trouver des électrodes de bonne reproductibilité et en outre les électrodes en fibre de carbone ne sont pas résistantes et leur résistance est presque semblable à
25 celle du GRC mince.

 On a récemment utilisé des sondes ayant une partie extrémité mince en STM qui est un nouveau domaine d'application des électrodes pour mesures électrochimiques et les domaines techniques apparentés
30 car on y procède à des mesures de courant électrique et à des mesures voltamétriques cycliques.

Cependant, les matériaux aujourd'hui disponibles ont une mauvaise reproductibilité, si bien qu'on souhaite disposer d'électrodes peu coûteuses pour STM avec une bonne reproductibilité.

5 Les mesures de STM se sont récemment développées de manière spectaculaire et par conséquent il est très important de disposer d'une microsonde et d'une microélectrode, car cela influence le résultat donné par un appareil STM.

10 Les avantages de l'utilisation de microélectrodes de carbone comme sondes pour STM ne sont pas seulement le fait que le bâtonnet de carbone peut être aminci, mais également le fait de ne provoquer aucun problème électrochimique entre différentes
15 matières car on utilise souvent une plaque de graphite propre (par exemple, HOPG) comme substrat pour porter un échantillon à mesurer, et fonctionnant simultanément comme contre-électrode et une microélectrode au carbone conique dans laquelle l'atome
20 de la partie sonde, c'est-à-dire la partie d'extrémité du cristal de graphite et la partie d'extrémité de carbone amorphe sont du même type que pour le substrat de la contre-électrode. Cet avantage est également disponible dans l'invention.

25 Les présents inventeurs ont cherché à résoudre les problèmes posés par les matériaux d'électrodes mentionnés ci-dessus.

30 Une microélectrode au carbone de la demande de brevet japonais n° Hei 1 - 250772 présente les caractéristiques i) - vii) suivantes.

- i) une microélectrode au carbone capable d'appliquer n'importe quel courant électrique, tension et stimulus mécanique à un corps vivant, la taille de la partie fonctionnelle étant de l'ordre de celle de la cellule.
- 5 ii) Une microélectrode au carbone ne contaminant pas le système à mesurer, et, même si elle reste dans un corps vivant, n'étant pas nocive et pouvant être utilisée pour examiner un aliment.
- 10 iii) Une microélectrode au carbone ayant une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être piquée dans un corps vivant ou un aliment aux fins de détection électrochimique en microportions ou microquantités.
- 15 iv) Une faible fluctuation des caractéristiques de l'électrode, une bonne reproductibilité des données et une mesure fiable.
- v) L'absence de nécessité de tout prétraitement spécial, et au plus le caractère suffisant d'un prétraitement électrochimique pour mesurer de façon stable une réaction d'électrode.
- 20 vi) Un faible coût et une possibilité de jeter
- 25 vii) Une microélectrode au carbone ayant une faible résistance électrique (bonne conductibilité électrique), une résistance élevée lors du piquage (dureté) et une tige très résistante (difficile à briser), par comparaison avec les électrodes en fibre de carbone (CF) et les électrodes en GRC minces.
- 30

Les inventeurs ont cherché à produire une microélectrode au carbone ayant des caractéristiques i)-vii) mentionnées ci-dessus outre qu'elles résoud les problèmes posés par les matériaux des électrodes mentionnés ci-dessus.

5 En général, les conditions essentielles pour une électrode voltamétrique sont telles que présentées ci-dessous.

- i) domaine de potentiel polarisé large et faible courant blanc
- 10 ii) bonne reproductibilité, et possibilité d'utilisation répétée.
- iii) activité de réaction d'électrode.
- iv) les électrodes individuelles n'ont pas de caractéristiques différentes les unes
- 15 des autres.
- v) les impuretés sont si faibles que la réaction d'électrode n'est pas perturbée.
- vi) l'interprétation théorique est possible.
- vii) la manipulation et le prétraitement sont
- 20 faciles.

 Selon les demandes de brevets japonais antérieurement déposées, c'est-à-dire les demandes de brevets japonais Nos Sho 63 - 78698, Hei 1 - 250772 et Hei 2 - 1051, il est décrit des micro-

25 électrodes au carbone pouvant être utilisées directement de manière suffisante. Cependant, dans le cas d'une utilisation pour mesurer simplement un potentiel, leur résistance électrique est trop élevée et en outre la résistance mécanique n'est pas suffisante

30 pour les piquer dans une matière un peu dure de manière à mesurer et appliquer un stimulus électrique. La

forme de ces électrodes n'est pas appropriée lorsqu'on les utilise comme électrodes de sonde STM ayant de façon souhaitable une forme telle que leur partie d'extrémité seule soit très mince. En outre, on demande une électrode ayant une partie supérieure épaisse et résistante, tandis que la partie inférieure a une minceur suffisante pour les buts d'une mesure électrochimique.

Si l'on veut résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, on peut satisfaire également aux conditions suivantes.

- viii) la résistance électrique est abaissée.
- ix) la résistance mécanique requise pour le piquage est élevée.
- x) la partie tige est renforcée.
- xi) la longueur et le diamètre de la partie microcylindre à l'extrémité et la longueur de la partie conique peuvent être réglés selon les besoins.
- xii) une partie désirée de l'électrode mentionnée ci-dessus ayant une telle forme irrégulière peut être suffisamment isolée.

Les présents inventeurs ont procédé à des recherches poussées de manière à réaliser les caractéristiques de viii) à xii) ainsi que i) à vii), outre qu'ils résolvent les problèmes mentionnés ci-dessus et la production d'une microélectrode au carbone ayant les caractères i) - vii) mentionnés ci-dessus.

A la suite de ces efforts, l'invention a été réalisée.

L'invention a pour objet de fournir une microélectrode au carbone conique dépourvue des inconvénients mentionnés ci-dessus des matériaux d'électrode.

5 Un autre objet de l'invention est de fournir une microélectrode au carbone conique ayant une résistance mécanique, en particulier une résistance au piquage.

10 Un autre objet de l'invention est de fournir une microélectrode au carbone conique ayant une faible résistance électrique, et une résistance au piquage.

15 Un objet encore différent de l'invention est de fournir une microélectrode au carbone conique pour STM et tout procédé apparenté.

 Un objet encore différent de l'invention est de fournir un procédé de production d'une microélectrode au carbone conique capable de régler facilement l'effilement de la partie d'extrémité.

20 Selon un aspect de l'invention, il est fourni une microélectrode au carbone conique produite en

(i) extrudant une matière organique elle-même ou une composition préparée en dispersant
25 fortement et en composant la poudre fine de carbone cristallin avec une matière inorganique comme liant en une forme de bâtonnet mince désirée,

(ii) calcinant le produit ainsi extrudé dans
30 une atmosphère inerte ou une atmosphère non oxydante jusqu'à une température élevée,

- (iii) carbonisant ainsi la matière organique elle-même ou le liant organique contenu dans la composition pour produire un mince bâtonnet de carbone pur,
- 5 (iv) imbibant le mince bâtonnet de carbone résultant comme anode dans une solution électrolytique, au voisinage du potentiel de dégagement d'oxygène,
- 10 (v) étirant graduellement le mince bâtonnet de carbone tout en soumettant la partie d'extrémité du mince bâtonnet de carbone à une oxydation électrochimique pour former une partie d'extrémité conique pointue ayant un diamètre extrêmement faible,
- 15 (vi) puis en reliant un fil conducteur avec la partie d'extrémité épaisse du mince bâtonnet de carbone, et
- (vii) en déposant une matière isolante sur toute la surface du mince bâtonnet de carbone sauf une partie désirée à la partie d'extrémité conique pointue ayant un diamètre extrêmement faible.
- 20

Selon un autre aspect de l'invention, il est fourni un procédé de production d'une micro-électrode au carbone conique dans lequel

- 25 (i) on extrude une matière organique elle-même ou une composition préparée en dispersant fortement et en composant une poudre fine de carbone cristallin avec une matière organique comme liant en une forme de mince
- 30 bâtonnet désirée,

- (ii) on calcine le produit ainsi extrudé dans une atmosphère inerte ou dans une atmosphère non oxydante jusqu'à une température élevée,
- 5 (iii) on carbonise ainsi la matière organique elle-même ou le liant organique contenu dans la composition pour produire un mince bâtonnet de carbone pur,
- 10 (iv) on imbibe le mince bâtonnet de carbone résultant comme anode dans une solution électrolytique, au voisinage du potentiel de dégagement d'oxygène,
- 15 (v) on étire graduellement le mince bâtonnet de carbone tout en soumettant la partie d'extrémité du mince de carbone à une oxydation électrochimique pour former une partie d'extrémité conique pointue ayant un diamètre extrêmement faible,
- 20 (vi) puis on relie un fil conducteur à la partie d'extrémité du mince bâtonnet de carbone, et
- 25 (vii) on dépose une matière isolante sur toute la surface du mince bâtonnet de carbone, sauf une partie désirée à la partie d'extrémité conique pointue ayant un diamètre extrêmement faible.

La figure 1 montre le résultat de la mesure de voltamogrammes à impulsion différentielle (courbes D.P.V.) au moyen d'une microélectrode au carbone conique produite dans l'exemple 1 (ci-dessous).

30

La figure 2A montre le résultat de la mesure d'un courant blanc en plongeant une longueur de 2 mm à la partie d'extrémité de l'électrode au carbone conique produite dans l'exemple 2 (ci-dessous) dans KCl 1M.

La figure 2B montre des voltamogrammes à courbe C - V obtenus en effectuant une réaction redox d'ion ferrocyanure dans un système KCl 1M - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 1 mM.

La figure 3 montre une image STM correspondant à la structure cristalline d'une surface au graphite lisse de HOPG obtenue au moyen d'une microélectrode au carbone conique produite dans l'exemple 3 (ci-dessous).

La microélectrode au carbone conique de l'invention peut être produite comme il est montré ci-dessous.

On extrude une matière organique elle-même ou une composition préparée en dispersant fortement et en composant une poudre fine de carbone cristallin avec un liant organique en une forme de bâtonnet mince désirée puis on calcine dans une atmosphère inerte ou une atmosphère non oxydante jusqu'à une température élevée pour carboniser la matière organique elle-même ou le liant organique contenu dans la composition afin de former un mince bâtonnet de carbone pur.

On plonge une longueur désirée du mince bâtonnet de carbone ainsi obtenu dans une solution électrique comme anode et on démarre l'oxydation dans une région de potentiel de 1 V contre une électrode au calomel saturée (SCE). On règle le potentiel et

la vitesse d'étirement de manière à pouvoir produire une forme conique ayant un effilement désiré, et, à la suite de cela, on finit la partie d'extrémité jusqu'au diamètre d'extrémité désiré.

5 On relie électriquement l'extrémité épaisse du mince bâtonnet de carbone conique résultant avec un fil conducteur au moyen d'un ciment de pâte d'argent électroconducteur, puis on recouvre toute la surface avec une matière isolante, si on le désire, puis
10 on enlève la pellicule isolante à l'extrémité mince du mince bâtonnet de carbone conique pour exposer ladite partie d'extrémité. On obtient ainsi une micro-électrode au carbone conique.

 On désigne par "matières organiques et
15 liants organiques" les matières organiques capables de former efficacement des matières carbonisées comme résidus lorsqu'on les calcine dans une atmosphère inerte ou dans une atmosphère non-oxydante. Lesdites matières organiques sont, par exemple, de haut poly-
20 mères organiques, leurs monomères, des oligomères, des goudrons, des brais, des brais de distillation secs, des résines thermoplastiques, des polymères au stade initial de résines thermodurcissables, etc. Ces matières organiques peuvent être utilisées seules
25 ou en combinaison.

 Plus en détail, les hauts polymères organiques comprennent de hauts polymères organiques naturels comme la lignine, la cellulose, la gomme adragante, la gomme arabique, le caoutchouc naturel
30 et ses dérivés, les composés contenant des groupes aromatiques polycycliques dans la structure condensée de la molécule comme les saccharides, la chitine,

le chitosane, etc, et les hauts polymères synthétiques, excluant les résines thermoplastiques et les résines thermodurcissables mentionnées plus loin, comme le condensat acide naphthalène sulfonique-formaldéhyde, le dinitronaphtalène, le pyrène, la pyranthrone, la violanthrone, la benzoanthrone, etc, le colorant en cuve d'indanthrène et leurs intermédiaires.

Les résines thermoplastiques comprennent ordinairement les résines thermoplastiques comme le chlorure de polyvinyle, le polyacrylonitrile, le polychlorure de vinylidène, le chlorure de polyvinyle chloré, l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, le copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, etc, et les résines thermoplastiques résistant à chaleur comme l'oxyde de polyphénylène, le poly-p-xylène, la polysulfone, le polyimide, le polyamidoimide, le polybenzimidazole, le polyoxadiazole, etc.

Les résines thermodurcissables comprennent les résines phénoliques, les résines de furanne, les résines époxy, les résines de xylène, les résines COPNA ("Condensed Polynuclear Aromatic resin," - "Résine aromatique polynucléaire condensée" vendue sous le nom de "SK Résin" par Sumitomo Kinzoku Kogyo K.K.) etc.

Comme résines thermodurcissables, on utilise de préférence celles qui sont capables d'être fluidifiées par chauffage simultané avec formation d'une réticulation entre les molécules, et aboutissant à la formation d'une structure tridimensionnelle par chauffage et donnant un rendement en résidu

carboné élevé sans aucun traitement particulier de production de précurseur carboné.

5 Les brais comprennent le brai de pétrole, le brai de goudron de charbon, l'asphalte, et les produits de distillation secs (traités à une température de 400°C ou moins) provenant de composés hydrocarbonés comme les brais, les résines synthétiques, etc.

10 Comme poudres fines de carbone cristallines composées avec le liant organique selon l'invention, on peut utiliser une matière de type verre produite en carbonisant la matière organique elle-même pour atteindre l'objet de l'invention, mais dans le but de mieux réaliser la réaction à l'électrode, il est
15 préférable de préparer une matière carbonée composite ayant un système orienté de manière que les surfaces d'extrémité des cristaux de graphite hautement développées soient disposées pour être perpendiculaires à la surface de l'électrode.

20 Par conséquent, comme poudres fines de carbone cristallin, on utilise de préférence des excroissances cristallines de graphite, du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), du graphite de kish, du graphite naturel ayant un cristal naturellement développé, du graphite artificiel, etc.
25

La taille particulière préférable de la poudre fine de carbone cristallin varie selon le diamètre de l'électrode à utiliser mais est généralement de plusieurs micromètres ou moins.

30 La quantité de poudre fine de carbone cristallin à composer varie selon le type de liant organique à composer avec et le diamètre de l'électrode

envisagée, mais est généralement de 5 - 80% en poids, de préférence 40 - 60% en poids sur la base de la composition du mince bâtonnet organique avant carbonisation (composition verte).

5 Il est important pour préparer le mince bâtonnet organique composite carboné cristallin avant calcination (bâtonnet mince vert) d'effectuer les étapes suivantes, c'est-à-dire de composer le liant organique mentionné ci-dessus avec une poudre fine
10 de carbone cristalline de façon correspondante selon un rapport approprié en fonction de l'objectif, en dispersant la poudre de manière suffisante au moyen du mélangeur Henschel, etc, si on le désire, d'ajouter des plastifiants, solvants, etc, de cliver
15 les cristaux de graphite dans le liant organique au moyen d'une pétrisseuse capable d'appliquer une tension de cisaillement élevée comme une pétrisseuse sous pression, deux cylindres, etc, puis de provoquer une réaction chimiomécanique pour effectuer un mélange
20 et une dispersion suffisants.

 On transforme alors le mélange résultant en boulettes au moyen d'un appareil approprié et on extrude avec une extrudeuse à vis pour former un mince bâtonnet de diamètre désiré par extrusion
25 et façonnage. Dans ce mode opératoire, il est préférable d'appliquer l'étirement au mince bâtonnet afin d'améliorer ses caractéristiques. Ensuite, dans le but de maintenir le caractère droit de la ligne mince, on fixe le mince bâtonnet à un cadre-support et
30 on le traite dans un four à air chauffé à 180°C pendant 10 heures pour produire une matière précurseur de mince bâtonnet carboné.

On calcine alors et on carbonise la matière précurseur de mince bâtonnet résultante.

On procède de préférence à la calcination et à la carbonisation par traitement à la chaleur dans une atmosphère inerte ou une atmosphère non-oxydante à 500-1500°C.

De préférence, on effectue la calcination et la carbonisation par traitement à la chaleur dans une atmosphère inerte ou une atmosphère non-oxydante à 500-1000°C puis on procède à la graphitisation en chauffant dans une atmosphère inerte à 2000-3000°C.

Ainsi, on carbonise la matière précurseur de mince bâtonnet résultante en chauffant jusqu'à 1000°C à une température réglée sous une vitesse croissante, dans une atmosphère d'azote et à la suite de la calcination, on peut obtenir un mince bâtonnet de carbone composite. Si on le désire, on soumet encore le mince bâtonnet de carbone composite à un traitement thermique allant jusqu'à 2500°C dans une phase de gaz argon pour le graphitiser entièrement, selon l'objectif visé dans chaque cas.

Comme solution électrolytique utilisée pour une oxydation électrochimique du type humide selon l'invention, on peut utiliser une solution alcaline aqueuse contenant de l'hydroxyde de potassium, de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de calcium, de l'hydroxyde d'ammonium, etc ; un acide dilué préparé en diluant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide perchlorique, de l'acide nitrique, de l'acide phosphorique, etc,

avec de l'eau pure, ou une solution aqueuse de ses sels, comme le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, etc.

Lorsque la matière contient une grande quantité de graphite, il est préférable d'utiliser une solution aqueuse de graphite, c'est-à-dire l'hydroxyde, qui forme difficilement des composés d'intercalation.

Comme matière isolante pour l'isolation, on peut utiliser les verres électrochimiquement non réactifs, les oxydes comme SiO_2 , Al_2O_3 , etc, les matières plastiques, les résines synthétiques, etc. Lorsque la matière isolante doit être plongée dans une solution électrolytique aux fins d'utilisation, il est préférable que la matière soit composée d'une matière résineuse anti-corrosion telle que le Teflon[®], le silicone, etc.

On peut réaliser un procédé de revêtement pour isolation par un procédé de revêtement ordinaire dans le cas des matières plastiques. Autrement dit, on peut employer un revêtement par pulvérisation, un revêtement par immersion, un revêtement électrostatique, etc.

Dans le cas de la formation d'un revêtement d'isolation en verre, on insère un mince bâtonnet de carbone conique relié avec un fil conducteur à son extrémité épaisse en utilisant un ciment en pâte d'argent et on le maintient dans un tube capillaire de verre Pyrex, puis on fixe les deux extrémités du tube de verre Pyrex à l'extrémité d'étirement respectif d'un dispositif d'étirement pour fabriquer des tubes capillaires en verre. On

chauffe uniformément la partie centrale du tube capillaire en verre Pyrex pour plastifier le tube tout en tirant le dispositif d'étirement, puis on forme une pellicule de verre tout en maintenant le mince bâtonnet de carbone.

On découpe le produit résultant en sa partie centrale pour exposer une extrémité du mince bâtonnet de carbone et on obtient l'électrode désirée.

Dans la mince électrode au carbone conique, le diamètre de la partie d'extrémité épaisse du mince bâtonnet de carbone conique est de préférence de 5 mm - 0,1 mm et celui de la partie d'extrémité mince est de 0,1 mm ou moins.

Comme il est dit ci-dessus, la microélectrode au carbone conique ayant une très mince partie d'extrémité de l'invention peut fournir une électrode pour STM pour laquelle on n'a encore pas encore utilisé d'électrode au carbone et une bonne microélectrode au carbone pour les mesures in situ.

Autrement dit, la microélectrode au carbone conique selon l'invention présente de bonnes caractéristiques de microélectrode au carbone des applications antérieures et, en outre, présente une résistance électrique faible et une forte résistance au piquage. On peut transformer ladite microélectrode au carbone conique en microélectrodes cylindriques et en microélectrodes coniques de longueur désirée et en microélectrodes en disques ayant le diamètre désiré, et on peut obtenir des électrodes ayant une forte partie support.

En outre, on peut facilement régler l'angle

de la partie conique à l'extrémité de l'électrode.
Comme le produit de départ pour l'électrode peut
être produit sous entier contrôle de qualité, on
peut fournir à faible coût une grande quantité d'élec-
5 trodes ayant des caractéristiques stables. Il s'ensuit
qu'on peut fournir pour diverses utilisations diverses
électrodes pour mesure ayant d'excellentes carac-
téristiques, comme il est mentionné ci-dessus.

10 L'invention est maintenant décrite plus
particulièrement avec référence aux exemples suivants
qui sont donnés à titre de précision et ne sont pas
conçus pour y apporter une quelconque limitation.

EXEMPLE 1

15 Comme matière pour mince bâtonnet carboné
pour électrodes, on utilise une composition (à 100%
en poids) composée d'un chlorure de polyvinyle chloré
(T-742, marque déposée, fabriqué par Nihon Carbide
Co.) (60% en poids) et une poudre fine de graphite
20 kish (KH, marque déposée, fabriqué par Kowa Seiko
Co.) (40% en poids) et on y ajoute un plastifiant,
un monomère de phtalate de diallyle (25% en poids
sur la base de la composition).

On disperse le mélange résultant en uti-
lisant un mélangeur Henschel, puis on pétrit suffi-
25 samment de manière répétée au moyen de deux rouleaux
pour mélange à une température de surface de 120°C
jusqu'à l'adhérence des cristaux de graphite dans
la résine de chlorure de polyvinyle chloré comme
matrice pour obtenir un état particulière pratique-
30 ment non-coagulé. On induit par conséquent une réac-
tion chimiomécanique et on transforme en boulettes

la composition en feuilles ainsi dispersée avec un appareil correspondant pour produire une composition pour façonnage. On extrude les boulettes résultantes à une température de façonnage de 50°C avec une extrudeuse de type à vis comportant une filière ayant une ouverture de 0,7 mm de diamètre tout en désaérant, et on fixe la matière extrudée à un cadre et on l'oxyde à l'air pendant 10 heures dans un four à air chauffé à 180°C pour produire un précurseur carboné.

On chauffe ensuite le précurseur carboné résultant dans de l'azote gazeux jusqu'à 500°C à une vitesse d'élévation de température de 10°C par heure, de 500°C à 1000°C à une vitesse d'élévation de la température de 50°C par heure, on maintient 1000°C pendant 3 heures, puis on laisse refroidir, ce qui aboutit à la réalisation finale de la calcination. On obtient ainsi un mince bâtonnet de carbone pour électrode de 0,5 mm de diamètre. On découpe le mince bâtonnet de carbone en une longueur de 50 mm pour former un matériau pour traitement dans le but de produire un mince bâtonnet carboné conique.

Comme solution électrolytique utilisée pour une oxydation électrochimique de type humide, on utilise de l'hydroxyde de potassium 3M (mole dm^{-3}) et on utilise le mince bâtonnet de carbone comme matière première, et on plonge une longueur de 2 mm de la partie d'extrémité dans la solution électrolytique. On y applique un potentiel de 2,2 v contre SCE pour produire l'oxydation, tout en étirant l'électrode à une vitesse de 0,1 mm par minute.

Avec ce traitement pendant dix minutes, on donne à la partie d'extrémité une forme conique et on finit le diamètre de l'extrémité à 10 μm .

5 On relie électriquement l'extrémité épaisse du mince bâtonnet au carbone conique résultant à un fil conducteur utilisant un ciment de pâte d'argent et on revêt toute la surface avec une solution à 15% d'une résine de verre (GR - 100, marque déposée, fabriqué par Showa Denko K.K.) dans l'éthanol, et
10 on sèche pour former un revêtement isolant. On insère l'élément ainsi revêtu dans un tube capillaire de verre Pyrex (0,5 mm de diamètre interne, 1mm de diamètre externe) et on fixe les deux extrémités du tube de verre aux extrémités d'étirement d'un appareil
15 d'étirement.

On chauffe la partie centrale (5 mm de longueur) du tube de verre pour plastifier ladite portion, et on actionne l'appareil d'étirement en un coup pour amener la paroi du tube de verre en
20 contact étroit avec le mince bâtonnet de carbone conique. Enfin, on découpe la partie centrale du tube de verre pour exposer la surface du carbone en la débarrassant du revêtement isolant, aboutissant à la réalisation finale d'une microélectrode au car-
25 bone conique.

On utilise la microélectrode au carbone conique résultante pour détecter la dopamine en présence de vitamine C.

30 La dopamine est un type de catécholamines, lesquels sont des neurotransmetteurs sécrétés par les cellules nerveuse, et c'est une substance instable,

qui est très sensible à l'oxydation. Par conséquent, dans le cas d'une solution, on y ajoute de la vitamine C comme stabilisateur et, dans un système vivant, la vitamine C souvent coexiste.

5 Etant donné ce qui précède, on s'efforce de détecter simultanément la dopamine et la vitamine dissoutes dans une solution de Ringer.

La figure 1 montre le résultat de la mesure des voltamogrammes à impulsion différentielle (courbes D.P.V.) au moyen de la microélectrode au carbone conique obtenue dans cet exemple 1.

On plonge une longueur de 1,8 mm (20 μ m de diamètre) de la partie d'extrémité de la microélectrode au carbone conique dans une solution de Ringer composée principalement d'une solution de sel physiologique dans laquelle se trouvent 1 mM de dopamine et 10 mM de vitamine C, et on utilise une électrode au platine et au calomel saturé comme contre électrode et comme électrode de référence, respectivement.

20 La vitesse de balayage est de 10 mV/sec. et la largeur de l'impulsion est de 0,5 sec. La ligne brisée est une courbe D.P.V. pour la vitamine C seulement, tandis que la ligne continue est une courbe D.P.V. pour la coexistence de ces deux corps.

25 Il s'ensuit qu'il est clair que la détection séparée des deux corps est suffisamment possible au moyen de la microélectrode au carbone conique.

EXEMPLE 2

30 Comme matière pour mince bâtonnet carboné pour électrode, on utilise un mélange de résine chlorure de polyvinyle chloré (T-742, marque déposée,

fabriqué par Nihon Carbide Co.) (100% en poids) et de monomère de phtalate de diallyle (30% en poids sur la base du poids de la résine de chlorure de vinyle chloré) comme plastifiant pour préparer des
5 boulettes.

On extrude les boulettes à une température de façonnage de 130°C avec une extrudeuse de type à vis comportant une filière ayant une ouverture de 1,0 mm de diamètre tout en désaérant, et on fixe
10 la matière extrudée à un cadre en une forme de ligne droite et on l'oxyde à l'air pendant 10 heures dans un four à air chauffé à 180°C pour produire un pré-curseur carboné. On calcine alors le précurseur carboné de manière très semblable à l'exemple 1 pour produire
15 un mince bâtonnet carboné pour électrode de 0,5 mm de diamètre.

On découpe le mince bâtonnet carboné en une longueur de 50 mm à utiliser comme matière pour traitement afin de produire un mince bâtonnet carboné
20 conique, puis on traite la matière par oxydation électrochimique de manière analogue à l'exemple 1 pour finir l'extrémité à un diamètre de 10 μ m.

On relie électriquement l'extrémité épaisse du mince bâtonnet carboné conique résultant à
25 un fil conducteur en utilisant un ciment de pâte d'argent. On plonge l'élément résultant dans un tube capillaire de verre Pyrex (0,5 mm de diamètre interne, 1 mm de diamètre externe) et on fixe les deux extrémités du tube de verre aux extrémités d'étirement
30 d'un appareil d'étirement.

On chauffe la partie centrale (5 mm de longueur) du tube de verre pour plastifier ladite

partie, et on actionne le dispositif d'étirement en un seul coup pour amener la paroi du tube de verre en contact étroit avec le mince bâtonnet carboné conique. Enfin, on découpe la partie centrale du tube de verre pour exposer la surface de carbone en la débarrassant du revêtement isolant, aboutissant à la réalisation finale d'une microélectrode carbonée conique.

Au moyen de l'électrode résultante, on mesure un courant blanc dans KCl aqueux 1M, et on conduit une réaction redox d'ion ferrocyanure dans un système KCl 1M - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 1 mM. La figure 2 montre la courbe I - V résultante. Le rapport S/N (signal-bruit) est élevé et on produit une bonne réaction d'électrode.

15 EXEMPLE 3

Comme matière première pour un mince bâtonnet carboné, à une composition (100% en poids) composée d'une résine copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle (ML, marque déposée, fabriqué par Nihon Zeon Co.) (20% en poids), d'un condensé initial de résine de furanne (VF - 302, marque déposée, fabriqué par Hitachi Kasei K.K.) (40% en poids) et d'une poudre fine de graphite naturel très cristallin (CSSP - B, marque déposée, fabriqué par Nihon Kokuen K.K.) (40% en poids), on ajoute du phtalate de dibutyle (25% en poids sur la base du poids de la composition) comme plastifiant.

On disperse le mélange résultant au moyen d'un mélangeur Henschel de manière analogue à l'exemple 1 et on pétrit de manière répétée dans la mesure la plus étendue possible au moyen de deux rouleaux

pour mélange avec une température superficielle maintenue à 70°C, jusqu'à l'adhérence des cristaux de graphite dans la résine de matrice pour obtenir un état particulaire pratiquement non-coagulé.

5 On transforme en boulettes la composition de forme feuilles résultante où une réaction chimio-mécanique a été induite au moyen d'un appareil approprié. On extrude la composition pour façonnage ainsi réduite en boulettes et on la façonne à 100°C avec
10 une extrudeuse à vis munie d'une filière ayant une ouverture de 0,50 mm de diamètre tout en désaérant, puis on met le produit façonné sur un support et on le fixe en une forme de ligne droite, puis on procède à un traitement dans un four à air maintenu
15 à 180°C pendant 10 heures pour le durcir complètement, aboutissant à la formation d'un précurseur carboné.

 On soumet alors le précurseur carboné au même traitement de calcination que dans l'exemple 1 pour produire un mince bâtonnet carboné pour électro-
20 de ayant 0,35 mm de diamètre.

 On découpe le mince bâtonnet carboné en une longueur de 30 mm pour former une matière pour traitement afin de produire un mince bâtonnet de carbone conique.

25 On prépare une solution aqueuse 1M d'hydroxyde de sodium comme solution d'électrolyte pour une oxydation électrochimique de type humide et on plonge la partie d'extrémité d'1 mm de longueur de la matière pour mince bâtonnet carboné dans la
30 solution électrolytique et on applique un potentiel de 2,0 V contre SCE pour démarrer l'oxydation, et on effectue le traitement pendant 20 minutes sans

étirer l'électrode pour donner une forme conique et finir le diamètre de la partie d'extrémité à 1 μm .

5 On insère l'extrémité épaisse du mince bâtonnet de carbone conique résultant dans une canalisation métallique de 3,5 mm de diamètre interne et on la relie électriquement en utilisant un ciment en pâte d'argent électroconducteur, puis on recouvre
10 toute la surface de l'élément résultant pour isolation avec une résine siliconée de type à réticulation à la température ambiante, sauf qu'on expose l'extrémité mince du mince bâtonnet de carbone conique sur une longueur de 1 mm. On obtient ainsi une électrode au carbone conique.

15 On peut facilement adapter la partie épaisse de l'électrode au carbone conique (0,3 mm de diamètre) à un élément-support en utilisant des accessoires métalliques. La partie d'extrémité conique convient comme sonde et peut être utilisée comme sonde
20 pour STM.

La figure 3 montre une image STM (correspondant à la structure cristalline) d'une surface de graphite lisse d'HOPG observée en utilisant la microélectrode au carbone conique de l'invention comme sonde (la
25 partie sonde correspond à la partie d'extrémité du cristal de graphite ayant un diamètre d'extrémité d'environ 1 μm).

Cette image correspond à une surface de 4 nm x 4 nm et on identifie une répétition de type
30 couche du graphite.

REVENDICATIONS

1. Microélectrode au carbone conique produite
- en
- (i) extrudant une matière organique elle-même
ou une composition préparée en dispersant
5 fortement et en composant la poudre fine
de carbone cristallin avec une matière
inorganique comme liant en une forme de
bâtonnet mince désirée,
- (ii) calcinant le produit ainsi extrudé dans
10 une atmosphère inerte ou une atmosphère
non oxydante jusqu'à une température
élevée,
- (iii) carbonisant ainsi la matière organique
elle-même ou le liant organique contenu
15 dans la composition pour produire un
mince bâtonnet de carbone pur,
- (iv) imbibant le mince bâtonnet de carbone résul-
tant comme anode dans une solution électro-
lytique, au voisinage du potentiel de déga-
20 gement d'oxygène,
- (v) étirant graduellement le mince bâtonnet
de carbone tout en soumettant la partie
d'extrémité du mince bâtonnet de carbone

à une oxydation électrochimique pour former
une partie d'extrémité conique pointue
ayant un diamètre extrêmement faible,
(vi) puis en reliant un fil conducteur avec
5 la partie d'extrémité épaisse du mince
bâtonnet de carbone, et
(vii) en déposant une matière isolante sur toute
la surface du mince bâtonnet de carbone
sauf une partie désirée à la partie d'ex-
10 trémité conique pointue ayant un diamètre
extrêmement faible.

2. Microélectrode au carbone conique selon
la revendication 1, dans laquelle le diamètre de
la partie d'extrémité épaisse du mince bâtonnet
15 de carbone conique s'établit entre 5 mm et 0,1 mm
et le diamètre de la partie d'extrémité mince est
de 0,1 mm ou moins.

3. Microélectrode au carbone conique selon
la revendication 1, dans laquelle la poudre fine
20 de carbone cristalline est choisie dans le groupe
constitué par les excroissances cristallines de gra-
phite, le graphite pyrolytique hautement orienté
(HOPG), le graphite de kish, le graphite naturel
et le graphite artificiel.

25 4. Microélectrode au carbone conique selon
la revendication 1, dans laquelle la matière organi-
que et le liant organique sont indépendamment au
moins un membre choisi dans le groupe constitué par
les hauts polymères organiques, les monomères pour
30 lesdits hauts polymères organiques, les oligomères,

les goudrons, les brais, les brais de distillation sèche, les résines thermoplastiques, et les polymères au stade initial de résines thermodurcissables.

5 5. Microélectrode au carbone conique selon la revendication 1, dans laquelle la matière isolante pour revêtement est au moins un membre choisi parmi les verres électrochimiquement non réactifs, les oxydes et les résines synthétiques.

10 6. Procédé de production d'une microélectrode au carbone conique produite en

- (i) extrudant une matière organique elle-même ou une composition préparée en dispersant fortement et en composant la poudre fine de carbone cristallin avec une matière inorganique comme liant en une forme de bâtonnet mince désirée,
- 15 (ii) calcinant le produit ainsi extrudé dans une atmosphère inerte ou une atmosphère non oxydante jusqu'à une température élevée,
- 20 (iii) carbonisant ainsi la matière organique elle-même ou le liant organique contenu dans la composition pour produire un mince bâtonnet de carbone pur,
- 25 (iv) imbibant le mince bâtonnet de carbone résultant comme anode dans une solution électrolytique, au voisinage du potentiel de dégagement d'oxygène,
- 30 (v) étirant graduellement le mince bâtonnet de carbone tout en soumettant la partie d'extrémité du mince bâtonnet de carbone

- à une oxydation électrochimique pour former une partie d'extrémité conique pointue ayant un diamètre extrêmement faible,
- (vi) puis en reliant un fil conducteur avec la partie d'extrémité épaisse du mince bâtonnet de carbone, et
- (vii) en déposant une matière isolante sur toute la surface du mince bâtonnet de carbone sauf une partie désirée à la partie d'extrémité conique pointue ayant un diamètre extrêmement faible.

7. Procédé de production d'une micro-électrode au carbone conique selon la revendication 6 dans lequel on effectue la calcination et la carbonisation par traitement thermique dans une atmosphère inerte ou une atmosphère non-oxydante à 500-1500°C.

8. Procédé de production d'une micro-électrode au carbone conique selon la revendication 6, dans lequel on réalise la calcination et la carbonisation par traitement thermique dans une atmosphère inerte ou une atmosphère non-oxydante à 500-1000°C, puis on effectue la graphitisation en chauffant dans une atmosphère inerte à 2000- 3000°C.

9. Procédé de production d'une micro-électrode au carbone conique selon la revendication 6, dans lequel on réalise l'oxydation électrolytique pour former une partie d'extrémité du mince bâtonnet de carbone en une forme coniquement effilée en plongeant une longueur désirée de la partie d'extrémité du mince bâtonnet de carbone dans une

solution électrolytique choisie dans le groupe constitué par une solution alcaline aqueuse contenant de l'hydroxyde de potassium, de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de calcium ou de l'hydroxyde d'ammonium, 5 un acide dilué produit en diluant un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide nitrique, et l'acide phosphorique avec de l'eau pure, et une solution aqueuse d'un sel choisi parmi le chlorure de sodium, 10 le chlorure de potassium et le sulfate de potassium, on démarre l'oxydation à un potentiel électrique de 1 V contre SCE (électrode au calomel saturé), on étire graduellement l'électrode à un potentiel électrique et une vitesse d'étirement contrôlés pour 15 produire une forme conique avec l'effilement désiré.

FIG. 1

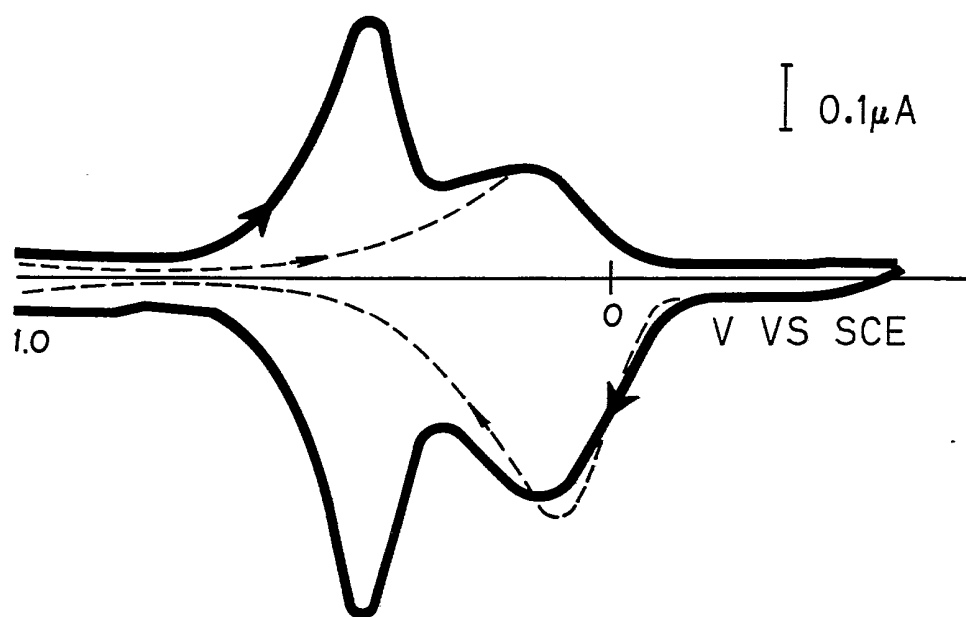


FIG. 3

IMAGE STM

4nm 4nm

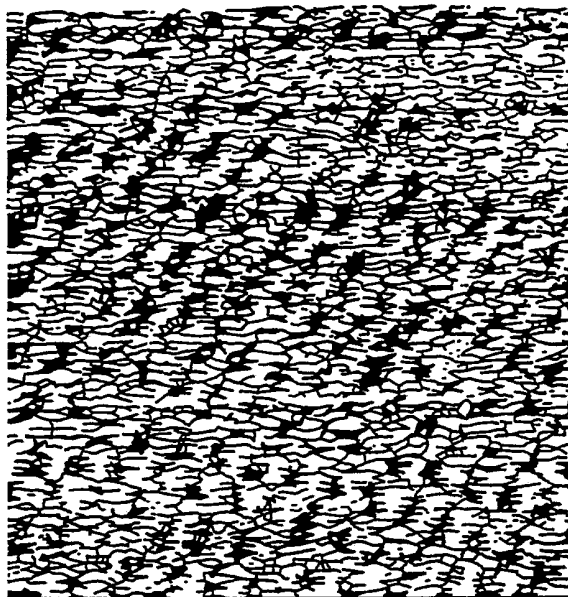
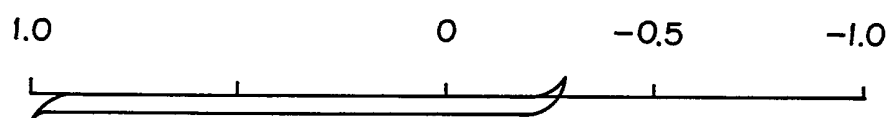


FIG. 2A

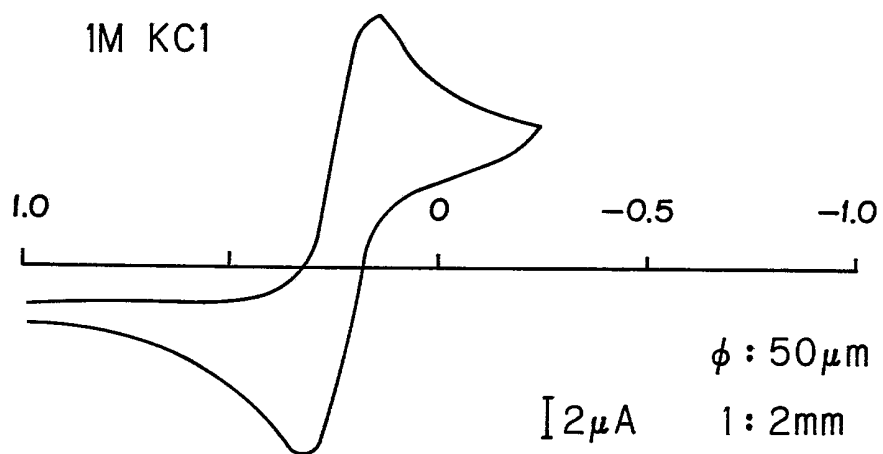
COURANT BLANC (1M KCl)

 $\phi : 50\mu\text{m}$ $I : 2\mu\text{A}$

1 : 2mm

 $V : 0.5\text{V/S}$ *FIG. 2B*1mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

1M KCl

 $\phi : 50\mu\text{m}$ $I : 2\mu\text{A}$

1 : 2mm

 $V : 0.5\text{V/S}$