

# 電気化学顕微鏡の原理ならびに操作法

ピー・エー・エス(株)  
陶 曙光

## SECM の操作原理

汎用の走査型顕微鏡のように、SECM は導電性あるいは絶縁性サンプル表面近傍でのサンプルの酸化還元反応を SECM 像として観察できます。アンペロメトリック SECM 計測では、探針は絶縁性のガラスあるいはポリマーに埋包された貴金属あるいはカーボンファイバー微小電極が用いられます。イオン選択性電極によるポテンシオメトリック SECM 計測も可能です<sup>2</sup>。

アンペロメトリック計測の場合、探針電流はサンプルの表面状態により変動します。探針がサンプルから離れる時(電極径より大きい場合) 図 1A に示されるように定常電流 ( $i_T$ ) によって与えられます。

$$i_T = 4nFDCa$$

F:ファラデイ定数、n:電極反応( $O + ne \rightarrow R$ )での反応電子数、D:O(酸化物)の拡散係数、C:濃度、a:電極半径、

探針が絶縁サンプルの表面に向かうと、探針電流 ( $i_T$ ) の減少するのは、探針の絶縁性部分がバルク液から電極への O の拡散を妨げるからです(図 1B)。一方、導電性サンプルでは、R(還元物) は酸化され、O に戻ります。これは補充された O の流れが加わり、 $i_T$  が増加する為です(図 1C)。この場合、d の値が小さくなれば、 $i_T$  が大きくなります。もし、サンプル上の R の酸化が拡散限界になると、d = 0 の時、 $i_T$  となり、SECM 操作のフィードバックモードが形成されます。

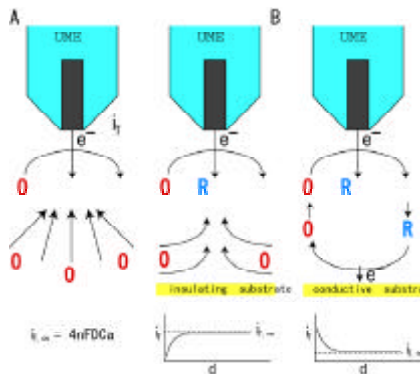


Figure 1. Operating principles of SECM: (A). with UME far from the substrate, diffusion of O leads to a steady-state current,  $i_T = 4nFDCa$ ; (B). with UME near an insulating substrate, hindered diffusion of O leads to  $i_T < 4nFDCa$ ; (C). with UME near a conductive substrate, positive feedback of O leads to  $i_T > 4nFDCa$ .

ドバックモードが形成されます。

探針がサンプル上の x-y 平面をスキャンすると、探針の電流はサンプルの形状・導電性又は反応性により変化します。絶縁体の  $i_T$  が  $i_T$  より小さく、導電体の  $i_T$  が  $i_T$  より大きいと、形状の効果と導電性の効果を分離できます。

SECM のフィードバックモードの場合、酸化還元反応は基本的に探針とサンプル間の薄層に制限されます。サンプル発生/探針収集(SG/TC)モード(サンプルが発生装置で探針が収集装置のとき)の場合、探針はサンプル発生電極にて発生した拡散層を移動します。

## SG/TC モードの制限

1. サンプルが大きい場合、反応プロセスは常に非定常状態になる。
2. サンプルが大きい場合、測定電流には  $iR$  ドロップが発生する。
3. 収集効率、サンプル電流に対する探針電流の比率により小さくなる。探針発生/サンプル収集(TG/SC)モードは反応速度計測に適しています。一方、SG/TC はサンプル上での酵素反応・腐食・不均一プロセスのモニタリングに使用できます。

## 応用

### A. SECM 像と位置

三次元 SECM 画像は、x-y 平面をスキャンし、探

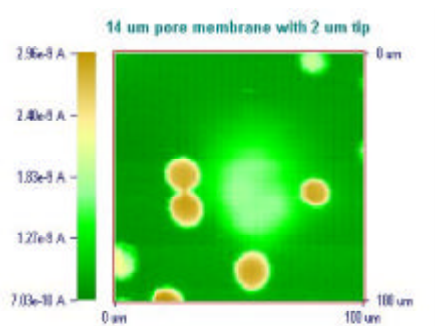


Figure 2. SECM image of a polycarbonate filtration membrane with a 2- $\mu$ m-diameter Pt disk UME in  $Fe(CN)_6^{4-}$  solution. Average pore diameter is ca. 10  $\mu$ m

針位置の関数として探針電流( $i_T$ )を観測して得られます。画像応用面でのSECMの特長として、他の走査型プローブ顕微鏡と比べて、観測される応答は厳密な理論に基づいて解釈できます。従って、測定電流は探針-サンプル間距離の評価に使用できます。さらにSECMは異なるタイプのサンプル、すなわち溶液に浸漬した導電体と絶縁体の両方の表面をSECM像化できます。SECMの解像度は電極径に依存します。例えば、図2は2  $\mu$ m Ptディスク電極を用いて $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中の口過用メンブレンのSECM像です。平均膜孔径は約10  $\mu$ mです。口過用メンブレン上での局所的な酵素反応のSECM像を図9に示します。

### B. 不均一電子移動反応の研究

SECMは、各種金属、カーボン、半導体サンプル<sup>4</sup>上での不均一反応速度の研究に用いられています。この応用分野では、SECMのx-yスキャンの機能は使いません。

このモードの場合、SECMは微小電極特性と薄層電気化学の多くの利点を活用します。例えば、導電性サンプルからd(距離)離れた微小電極への電流の流れは $\text{DC}/d$ の順番になります。電極径aに関係なく、 $d < a$ の時、大きい流れと電流が得られます。例えば、微小Pt電極を用いてフェロセンの酸化の高速な反応速度測定が行われています<sup>4e</sup>。

図3には異なる距離で得られた5種類の定常状態のボルタングラムを示します。これは四等分した電位から抽出した反応速度パラメータの値で計算した理論曲線に合致します。

不均一速度定数 $k^0 = 3.7 \pm 0.6 \text{ cm/sec}$ が得られ、こ

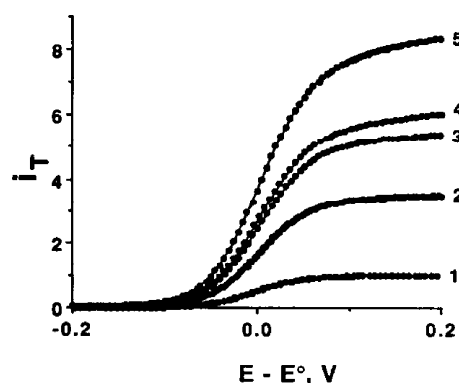


図3. Tip steady-state voltammograms for the oxidation of 5.8 mM ferrocene in 0.52 M  $\text{TBABF}_4$  in MeCN at a 1.1- $\mu$ m-radius Pt tip. Solid lines are theoretical curves and solid circles are experimental data. Tip-substrate separation decreases from 1 to 5 ( $d/a = \dots, 0.27, 0.17, 0.14, \text{ and } 0.1$ ). (Reprinted with permission from Ref. 4e, copyright 1993, American Chemical Society.)

れは実験誤差範囲内といえます。一方、dが減少すると、質量移動速度は増加します。

### C. 均一化学反応の研究

上で述べたように、TG/SC (微小電極とサンプルを用いた)モードのSECMは回転リングディスク電極(RRDE)と同様、均一化学反応速度の研究に最適です<sup>1b,5</sup>。SECMの利点は異種サンプルを簡単に試験できることです。RRDEのように複雑な加工を必要せず、電極の回転は不要であり、そして、溶液の対流の発生がないので、高い電極内部流束が利用できます。さらに、TG/SCモードでは、均一化学反応を妨げることなしに、収集効率はRRDEに比べて低いものの、ほぼ100%になります。一時的なSECM測定も可能ですが、多くのアプリケーションでは簡単な定常状態での電流測定となり、二重層充電電流による妨害がなく、信号の平均化ができます。例えば、N,N'-ジメチルホルムアミド中のジメチルフマラート(DF)とフマロニトリル(FN)の還元カップリングは、TG/SCモード<sup>5a</sup>で研究されています。図4は、探針とサンプルの定常状態ボルタングラムを示します。両方の定常電流値を比較すると、質量移動速度により速い均一系反応を研究できることが分かります。各種

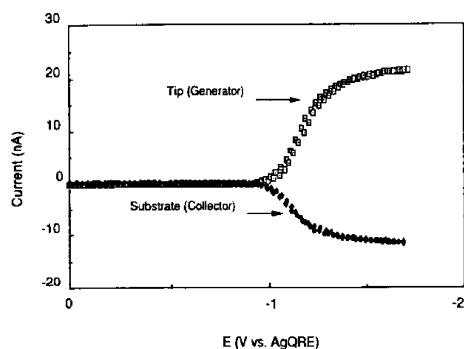


図4. SECM voltammograms for FN (28.2 mM) reduction in TG/SC mode.  $d = 1.8 \mu\text{m}$ .  $E_T$  was scanned at 100 mV/sec with  $E_S = 0.0 \text{ V vs AgQRE}$ . (Reprinted with permission from Ref. 5a, copyright 1992, American Chemical Society.)

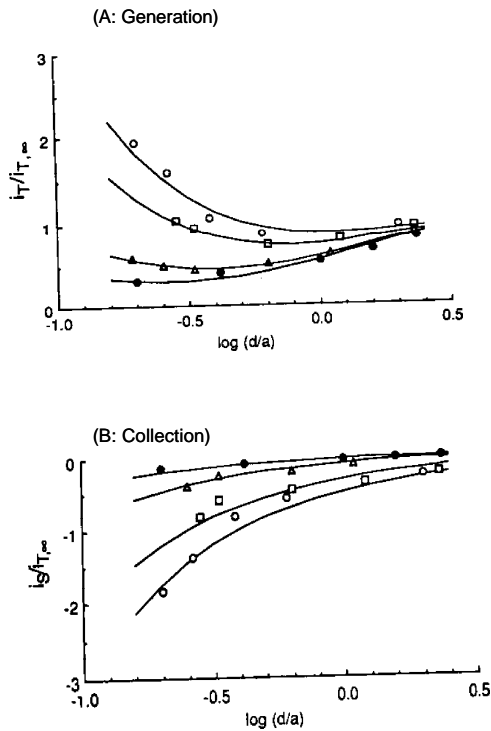


図5. Normalized tip (generation, A) and substrate (collection, B) current-distance behavior for FN reduction. FN concentration: (open circle) 1.50 mM, (open square) 4.12 mM, (open triangle) 28.2 mM, and (filled circle) 121 mM.  $a = 5 \mu\text{m}$ , substrate radius is  $50 \mu\text{m}$ . The solid lines represent the best theoretical fit for each set of data. (Reprinted with permission from Ref. 5a, copyright 1992, American Chemical Society.)

FN 濃度で得られた探針とサンプル電流の両接近曲線(図5)から、二量体反応の速度定数は  $k_c = 2.0 (\pm 0.4) 10^6 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$  となります。

#### D. 薄層フィルムと膜の特長

SECM は界面の薄層フィルム研究に有効な技術です。薄層フィルムあるいは膜上で、メディエート又はダイレクトに電気化学測定ができます。例えば、SECM<sup>6</sup> による多電解質導電性ポリマー、金属皮膜、非溶液プロセス研究が行われています。探針 / サンプル - サイクリックボルタンメトリー (T/S - CV) と呼ばれるユニークなタイプのサイクリックボルタンメトリーは、ナフィオンフィルム<sup>6a</sup> に取り込まれた  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  の電気化学的な挙動を調べるために用いられ、T/S の CV は探針電流に対するサンプル電位 ( $E_s$ ) のモニタリングを行い、

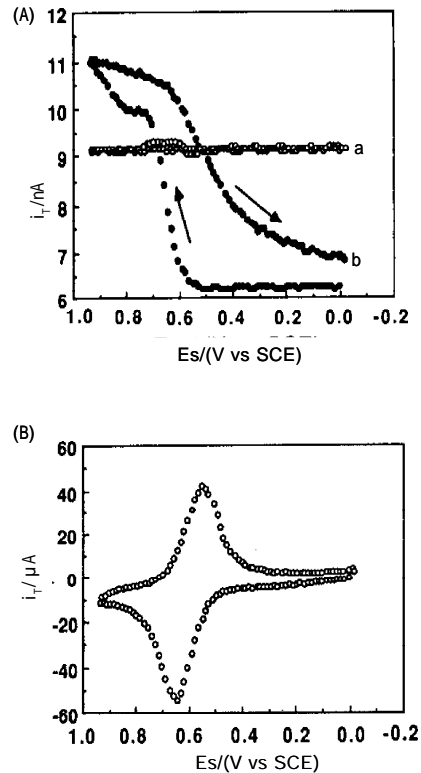


図6. T/S CVs (A) curve a,  $d = 500 \mu\text{m}$ , and substrate CV (B) on Nafion/ $\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$  electrode in  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$ , scan rate =  $50 \text{mV/sec}$ ,  $\text{ET} = -0.4 \text{V vs. SCE}$ . (Reprinted with permission from Ref. 6a, copyright 1990, American Chemical Society.)

探針電位 ( $E_T$ ) は任意の値に維持され、探針はサンプル近傍に保持されます。 $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  を取り込んだナフィオンフィルムを Pt ディスク電極に覆った後、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  溶液中での CV ( $i_s$  vs  $E_s$ ) は、 $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  の二組の波形(図6B) が得られ、ナフィオン被覆の透過選択性が示されます。図6Aに T/S の CV 曲線を示します。

探針がサンプルから離れると、 $i_T$  は基本的に  $E_s$  と独立しています。探針がサンプルに近づくとき ( $d = 10 \mu\text{m}$ )、ネガティブ又はポジティブフィードバック効果が観測されます。

これはナフィオン中の  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  の二対の酸化状態に依存します。 $E_s$  が  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  酸化還元波のポジティブ方向に掃引されると、ポジティブフィードバック効果は、溶液 - フィルム界面の  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+}$  により  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  が酸化し、溶液の隙間領域での  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  の再生が観察されます。 $E_s$  が酸化

還元波のネガティブ方向であれば、フィルムはネガティブなフィードバックの挙動を示し、このOs(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の形成は電極・発生によるFe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>をFe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>への酸化反応は進みません。

#### E. 液 液界面

最も有望なSECMの応用として、二つの混合しない電解液界面(ITIES)<sup>7</sup>での電荷移動の研究があります。通常の技術と違い、SECMは界面でのイオンと電子移動の研究が行えます。例えば、Uphillな電子移動(熱力学的には許されない反応)があります。電子がある溶液相中の高い還元電位を有す酸化還元カップルから、別の溶液相中の低い還元電位を有す、酸化還元カップルへ移動することです。例えば、TCNQ (1,2-ジクロロエタン(DCE))/フェロシアンイド(水)系を使って証明できます。図7の接近曲線は微小探針が界面に接近した時に得られました。系にテトラフェニルアルソニウム(TPAS<sup>+</sup>)のような分割イオンを含まない支持電解質を使用します。図8に示すように、電位決定イオンとしてTPAS<sup>+</sup>を使うことで、同じ酸化還元反応のために可逆的な電子の流れが起こります。この可逆的な電子の流れの起動力は、両溶液( $E_0^w = -364\text{mV}$ )中のTPAS<sup>+</sup>の存在による界面起電力の差に起因します。

サイクリックボルタンメトリー法に比べて、可逆的な電子の流れの検出は、ITIESの研究にとって一般的な方法ではありません。

ITIESは両溶液中にTPAS<sup>+</sup>が存在すると、分極しませんので、探針を用いて、両溶液界面を横切る

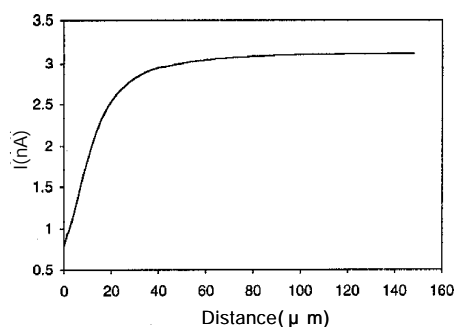


図7. Approach curve for the system: 10 mM TCNQ and 1 mM TPAsTPB in DCE // 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> and 0.1 M LiCl in H<sub>2</sub>O, showing the absence of electron transfer across the liquid/liquid interface. A 25- μ m-diameter Pt microelectrode was used to generate Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> at the electrode tip from the Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Tip potential, -0.4 V vs Ag/AgCl. (Reprinted with permission from Ref. 7c, copyright 1995, American Chemical Society.)

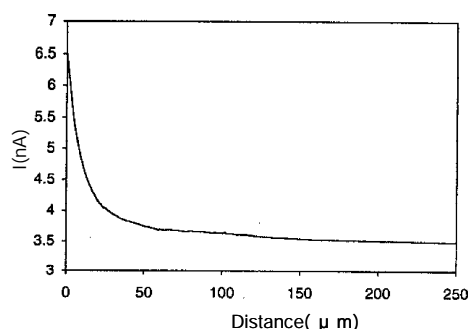


図8. Approach curve for the system: 10 mM TCNQ and 1 mM TPAsTPB in DCE // 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, 0.1 M LiCl and 1 mM TPAsCl in H<sub>2</sub>O, showing reverse electron transfer driven by phase transfer catalyst TPAs<sup>+</sup>. Tip potential, -0.4 V vs Ag/AgCl. (Reprinted with permission from Ref. 7c, copyright 1995, American Chemical Society.)

外部電位を与え、界面でのイオン移動と電流の流れを発生させます。探針を接近させても、界面の影響を受けません。膜の有無によるITIES横断電移動プロセスも研究されています。

#### F. 生物サンプルの応用

SECMは材料、生物サンプル<sup>8</sup>の研究に使われています。イオン選択電極を用いてアンペロメトリック又はポテンシオメトリック測定が行えます。図9はSECMによる局所的な表面領域<sup>9a</sup>での酵素反応像です。

グルコースオキシダーゼ(GO)ハイドロゲルは小さいポリカーボネートの口過膜の孔中に満たされています。高濃度のD-グルコースと二つの酸化還元メディエーター、メチルピオロジェンディカチオン(MV<sup>2+</sup>)とニュートラルハイドロキノン(H<sub>2</sub>Q)は、緩衝溶液に含有されています。

図9Aは銀参照電極(AgQRE)に対して-0.95Vを印加し、MV<sup>2+</sup>をMV<sup>+</sup>にしたSECM像です。MV<sup>+</sup>はハイドロゲルが充填された領域で、還元GOと反応しないので、ネガティブフィードバック電流が得られます。しかし、探針電位を0.82Vに変えると(ここではハイドロキノンが還元されたGOによ

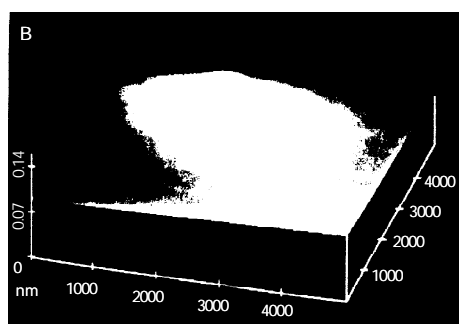
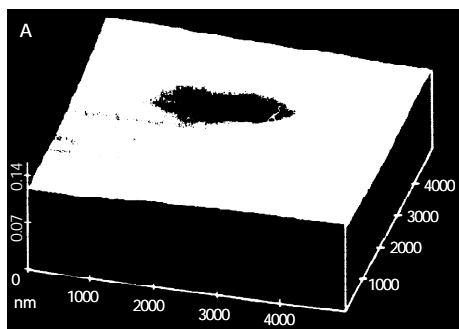


図9. SECM images ( $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ ) of a single GO hydrogel-filled pore on the surface of a treated membrane. Images were taken with a carbon microelectrode tip ( $a = 4.0\ \mu\text{m}$ ). (A). Negative feedback with  $\text{MV}^{2+}$  mediator at tip potential  $-0.95\ \text{V}$  vs AgQRE. (B). Positive feedback with hydroquinone mediator at tip potential  $+0.82\ \text{V}$  vs AgQRE in  $0.1\ \text{M}$  phosphate-perchlorate buffer ( $\text{pH}\ 7.0$ ) containing  $100\ \text{mM}$  D-glucose,  $50\ \mu\text{M}$  hydroquinone and  $0.1\ \text{mM}$   $\text{MVCl}_2$ . Lightest image regions depict the greatest tip current. (Reprinted with permission from Ref. 8a, copyright 1993, American Chemical Society.)

り p-ベンゾキノンへ酸化)、探針電流の増加(図9B)が観察されます。ハイドロゲル領域での、このポジティブフィードバック電流は、ハイドロキノンの重要な触媒フィードバックを示し、局所的な酵素反応のSECM像が得られます。

#### G. 組み立て

SECMを用いることで、サンプルのエッチング<sup>9</sup>、金属の蒸着による微細加工物を作成できます。二つのアプローチ即ち、直接モード<sup>9a,b</sup>とフィードバックモード<sup>9c</sup>が利用できます。直接モードの場合、探針はサンプル近傍に接近し、作用電極として(析出反応中) 又は対極(エッチングプロセス)として働きます。フィードバックモードの場合、微

細加工の配置とSECM像の配置は同じになります。

望ましい反応(析出あるいはエッチング)を促進するためにサンプルと反応する発生種を選択します。例えば、探針で発生する  $\text{Br}_2$  のような強い酸化物は、探針の真下にある GaAs のようなサンプル領域をエッチング<sup>9d</sup> できます。メディエーターはサンプル上で完全、迅速に反応するものが選ばれ、サンプルの微小領域の反応は探針による SECM 像として観察できます。探針サイズならびに探針とサンプルの隙間を小さくすることで高解像度の SECM 像が得られます。

#### 参考文献

1. (a). A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, *Anal. Chem.* 1989, 61, 132; (b). A. J. Bard, F.-R. F. Fan, and M. V. Mirkin in *Electroanalytical Chemistry*, Vol.18 (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, New York, 1994, p. 243.
2. e.g., (a). For a review of early potentiometric SECM experiments, see Ref. 1b; (b). C. Wei, A. J. Bard, G. Nagy, and K. Toth, *Anal. Chem.* 1995, 67, 1346; (c). K. Toth, G. Nagy, C. Wei, and A. J. Bard, *Electroanal.* 1995, 7, 801; (d). M. Kupper and J. W. Schultze, *Fres. J. Anal. Chem.* 1996, 356, 187.
3. See also (a). R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, and S. Winquist, *Anal. Chem.* 1986, 58, 844; (b). R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, and R. M. Wightman, *Anal. Chem.* 1987, 59, 2005.
4. e.g., (a). D. O. Wipf and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 469; (b). B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 9106; (c). R. S. Hutton and D. E. Williams, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 701; (d). N. Casillas, P. James, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, L16; (e). M. V. Mirkin, T. C. Richards, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 7672; (f). M. V. Mirkin, L.O.S. Bulhoes, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 201; (g). J. V. Macpherson, M. A. Beeston, and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 899.
5. e.g., (a). F. M. Zhou, P. R. Unwin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 4917; (b). P.R. Unwin and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1991, 95,7814; (c). F. M. Zhou and A. J. Bard, *J. Am Chem. Soc.* 1994, 116, 393; (d). D. A. Treichel, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 5751; (e). C. feedback Demaille, P. R. Unwin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14137.
6. e.g., (a). C. Lee and A. J. Bard, *Anal. Chem.* 1990, 62, 1906; (b). C. Lee, J. Kwak, and F. C. Anson, *Anal. Chem.* 1991, 63, 1501; (c). J. Kwak, C. Lee, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 1481; (d). C. Lee and F. C. Anson, *Anal. Chem.* 1992, 64, 250. (e). I. C. Jeon and F. C. Anson, *Anal. Chem.* 1992, 64, 2021; (f). M. V. Mirkin, F.-R.

F. Fan, and A. J. Bard, *Science*, 1992, 257, 364. (g). M. Arca, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 5040; (h). M. Pyo and A. J. Bard, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 3077; (i). E. R. Scott, A. I. Laplaza, H. S. White, and J. B. Phipps, *Pharmaceut. Res.* 1993, 10, 1699; (j). S. R. Snyder and H. S. White, *J. Electroanal. Chem.* 1995, 394, 177; (k). S. B. Basame and H. S. White, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 16430; (l). N. Casillas, S. Charlebois, W. H. Smyrl, and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 636; (m). D. O. Wipf, *Colloid Surf. A*, 1994, 93, 251. (n). E. R. Scott, H. S. White, and J. B. Phipps, *Solid State Ionics* 1992, 53, 176; (o). S. Nugnes and G. Denuault, *J. Electroanal. Chem.* 1996, 408, 125; (p). M. H. T. Frank and G. Denuault, *J. Electroanal. Chem.* 1993, 354, 331; (q). J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, 89, 1883; (r). J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1704; (s). J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14824; 1996, 100, 19475; (t). J. V. Macpherson, C. J. Slevin, and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92, 3799; (u). K. Borgwarth, C. Ricken, D. G. Ebling, and Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1995, 99, 1421; (v). Y. Y. Zhu and D. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, L43; (w). C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y. T. Kim, F. M. Zhou, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4237; (x). E. R. Scott, H. S. White, and J. B. Phipps, *J. Membrane Sci.* 1991, 58, 71; (y). H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 4352; (z). J. E. Vitt and R. C. Engstrom, *Anal. Chem.* 1997, 69, 1070.

7. e.g., (a). C. Wei, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 16033; (b). T. Solomon and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1995, 67, 2787; (c). T. Solomon and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 17487; (d). Y. Selzer and D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.* 1996, 409, 15; (e). M. Tsionsky, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 17881; (f). C. J. Slevin, J. A. Umbers, J. H. Atherton, and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92, 5177; (g). Y. H. Shao, M. V. Mirkin, and J. F. Rusling, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 3202; (h). M. Tsionsky, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10785; (i). M.-H. Delville, M. Tsionsky, and A. J. Bard, (submitted to *J. Am. Chem. Soc.* for publication).

8. e.g., (a). D. T. Pierce and A. J. Bard, *Anal. Chem.* 1993, 65, 3598; (b). B. R. Horrocks, D. Schmidtke, A. Heller, and A. J. Bard, *Anal. Chem.* 1993, 65, 3605; (c). H. Yamada, H. Shiku, T. Matsue, and I. Uchida, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 1994, 33, 91; (d). B. Grundig, G. Wittstock, U. Rudel, and B. Strehlitz, *J. Electroanal. Chem.* 1995, 395, 143; (e). G. Wittstock, K. J. Yu, H. B. Halsall, T. H. Ridgway, and W. R. Heineman, *Anal. Chem.* 1995, 67, 3578; (f). H. Shiku, T. Matsue, and I. Uchida, *Anal. Chem.* 1996, 68, 1276; (g). J. L. Gilbert, S. M. Smith, and E. P. Lautenschlager, *J. Biomed. Mater. Res.* 1993, 27, 1357; (h). C. Kranz, T. Lotzbeyer, H. L. Schmidt, and W. Schuhmann, *Biosens. Bioelectron.* 1997, 12, 257; (i). C.

Kranz, G. Wittstock, H. Wohlschlager, and W. Schuhmann, *Electrochim. Acta*, 1997, 42, 3105; (j). C. Lee, J. Kwak, and A. J. Bard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1990, 87, 1740; (k). R. B. Jackson, M. Tsionsky, Z. G. Cardon, and A. J. Bard, *Plant Physiol.* 1996, 112, 354; (l). M. Tsionsky, Z. G. Cardon, A. J. Bard, and R. B. Jackson, *Plant Physiol.* 1997, 113, 895.

9. e.g., (a). C. W. Lin, F.-R. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 1038; (b). D. H. Craston, C. W. Lin, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 785; (c). D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, 3143; (d). D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 2468; (e). O. E. Husser, D. H. Craston, and A. J. Bard, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1988, 6, 1873; (f). Y.-M. Wu, F.-R. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, 885; (g). H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura, and H. Masuhara, *Ultramicroscopy* 1992, 42, 468; (h). I. Shohat and D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 995; (i). S. Meltzer and D. Mandler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 1019; (j). C. Kranz, H. E. Gaub, and W. Schuhmann, *Advan. Mater.* 1996, 8, 634; (k). J. F. Zhou and D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 1202.