

Monocouches auto-assemblées électroactives : intérêt du modèle des interactions latérales

O. Alévêque, Pierre-Yves Blanchard, E. Levillain

▶ **To cite this version:**

O. Alévêque, Pierre-Yves Blanchard, E. Levillain. Monocouches auto-assemblées électroactives : intérêt du modèle des interactions latérales. Journées d'électrochimie 2013, Jul 2013, Paris, France. hal-02894713

HAL Id: hal-02894713

https://univ-angers.hal.science/hal-02894713

Submitted on 9 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Monocouches auto-assemblées électroactives : Intérêt du modèle des interactions latérales

O. Alévêque, P.-Y. Blanchard, E. Levillain

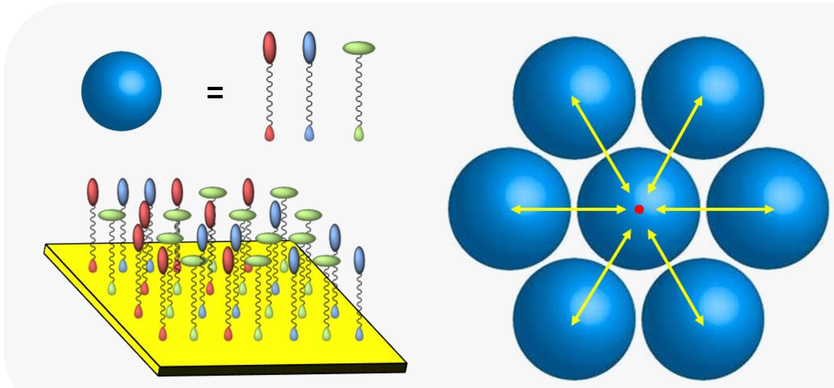
olivier.aleveque@univ-angers.fr
Laboratoire MOLTECH -Anjou - Université d'Angers - CNRS UMR6200 - 2, boulevard LAVOISIER - 49045 ANGERS Cedex - FRANCE

Journées Electrochimie 2013 — 8-11 Juillet 2013

Le modèle des interactions latérales

Modèle électrochimique prenant en compte les interactions latérales entre les espèces immobilisées oxydées (O), réduites (R) ou diluantes (D) directement adjacentes [1,2].

Espèce Réduite — *Espèce Oxydée* — *Espèce Diluante*



Interactions prises en compte par le modèle :

O - O / O - R / R - R
O - D / R - D

Constantes d'interaction entre les espèces x et y notées a_{xy}

Le modèle est fortement dépendant :
- ✓ des molécules électroactives immobilisées (taux de recouvrement : θ)
- ✓ des molécules diluantes immobilisées (taux de recouvrement : 1 - θ)
- ✓ du milieu support (solvant d'étude, électrolyte support)
- ✓ de l'organisation surfacique de la monocouche, par l'intermédiaire d'un paramètre d'interaction $\phi(\theta) \geq \theta$

Le modèle permet l'explication de certains phénomènes électrochimiques peu courants.
Deux applications possibles sont illustrées ci-dessous.

Caractéristiques i-E
Formalisme mathématique
(convention IUPAC)

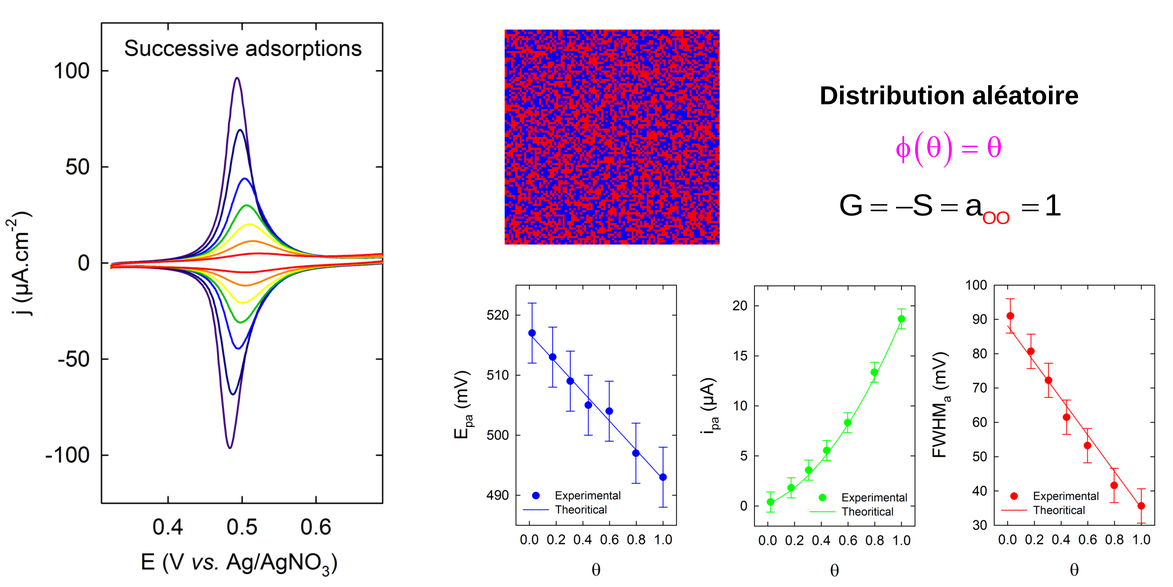
$$i(t) = nFAk_s\Gamma_{max}\begin{pmatrix}\theta_O(t)\eta^{-\alpha}\exp\left[-2a_{OO}\frac{\phi(\theta)}{\theta}\theta_O - 2a_{OR}\frac{\phi(\theta)}{\theta}\theta_R - 2a_{OD}(1-\phi(\theta))\right] \\ -\theta_R(t)\eta^{1-\alpha}\exp\left[-2a_{RR}\frac{\phi(\theta)}{\theta}\theta_R - 2a_{RO}\frac{\phi(\theta)}{\theta}\theta_O - 2a_{RD}(1-\phi(\theta))\right]\end{pmatrix} \qquad \theta \text{ et } \phi(\theta) \in [0,1]$$

Application 1 : Permet de déterminer la distribution surfacique $\phi(\theta)$ des molécules électroactives immobilisées

Le potentiel de pic (E_p), l'intensité de pic (i_p) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de voltampérogrammes cycliques dépendent θ et de $\phi(\theta)$ [2].

$$E_p(\theta_T) = E^{0'} - \frac{RT}{nF}S\phi(\theta_T) \qquad i_p(\theta_T) = \frac{n^2F^2vA\Gamma_{max}}{RT}\frac{\theta_T}{2(2-G\phi(\theta_T))}$$

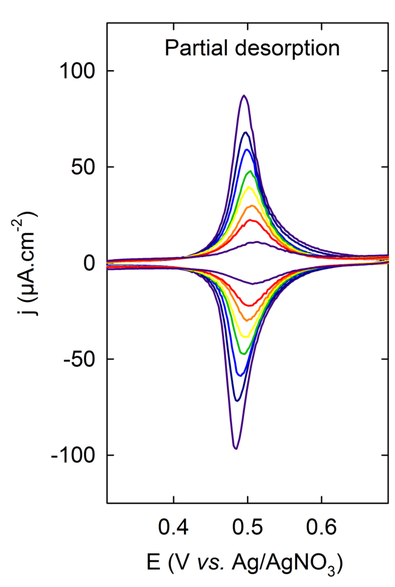
$$FWHM(\theta_T) \approx \frac{RT}{nF}\left[2\ln(2\sqrt{2}+3) - \frac{3\sqrt{2}}{2}G\phi(\theta_T)\right] \qquad G = a_{OO} + a_{RR} - 2a_{OR} \quad \text{et} \quad S = a_{RR} - a_{OO}$$

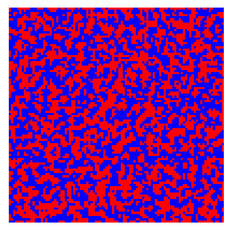


Distribution aléatoire

$\phi(\theta) = \theta$

$G = -S = a_{OO} = 1$

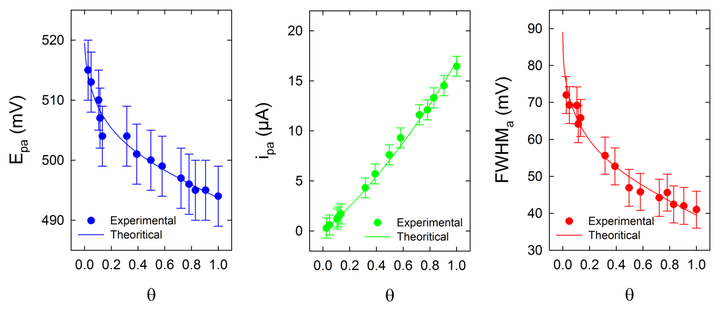




Distribution ségréguée

$\phi(\theta) \geq \theta$

$G = -S = a_{OO} = 1$



Application 2 : Permet d'expliquer le phénomène de transduction électrochimique

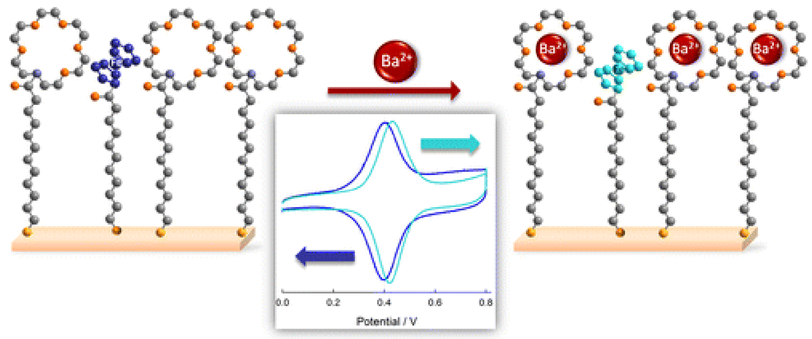
Permet de d'expliquer le phénomène de transduction électrochimique dans le cas ou il y a absence de liens covalents entre les unités complexantes (diluantes) et électroactives

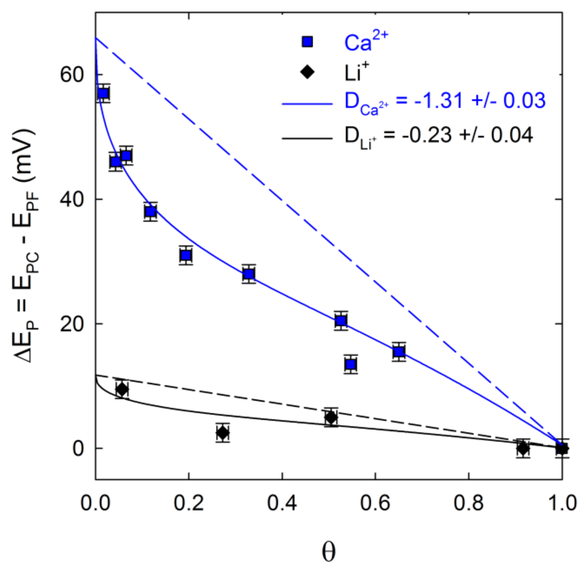
Le décalage en potentiel de pic, avant et après complexation totale, est fonction des interactions avec les espèces diluantes (D) et de la distribution surfacique des espèces électroactives [1].

$$\Delta E_p = E_p(\text{complexé}) - E_p(\text{libre}) = -2\frac{RT}{nF}D(1-\phi(\theta)) \qquad \text{avec } D = a_{OD} - a_{RD} \text{ et } |D| \leq 4$$

Transduction électrochimique sur monocouches auto-assemblées mixtes, composées de molécules de Ferrocène et d'ether couronne, appliquée à la complexation de cations (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ et Li^+).

Application du modèle avec une distribution ségréguée $\phi(\theta)>\theta$ et un paramètre D dépendant du cation complexé [3]. *PY Blanchard / Communication / th3-OC03.*





References :
[1] O. Aleveque and E. Levillain, *Electrochemistry Communications*, **2013**, In Press, Accepted Manuscript, 10.1016/j.elecom.2013.06.009, *Electroactive mixed self-assembled monolayers: lateral interactions model updated to interactions between redox and non-redox species*
[2] O. Aleveque, P. Y. Blanchard, C. Gautier, M. Dias, T. Breton and E. Levillain, *Electrochemistry Communications*, **2010**, 12, 1462-1466, 10.1016/j.elecom.2010.07.039, *Electroactive self-assembled monolayers: Laviron's interaction model extended to non-random distribution of redox centers*
[3] P.-Y. Blanchard, S. Boisard, M. Dias, T. Breton, C. Gautier and E. Levillain, *Langmuir*, **2012**, 28 (33), 12067-12070, 10.1021/la302142w, *Electrochemical transduction on self-assembled monolayers: are covalent links essential?*