



Etude du transfert électronique sur électrode d'or recouverte d'une monocouche moléculaire : Influence de l'adsorption de centres redox ou de nanoparticules métalliques

Alexandre da Silva

► To cite this version:

Alexandre da Silva. Etude du transfert électronique sur électrode d'or recouverte d'une monocouche moléculaire : Influence de l'adsorption de centres redox ou de nanoparticules métalliques. Autre. Institut Polytechnique de Paris, 2022. Français. NNT : 2022IPPAX032 . tel-04105246

HAL Id: tel-04105246

<https://theses.hal.science/tel-04105246>

Submitted on 24 May 2023

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.

Etude de transfert électronique sur électrode d'or d'une monocouche moléculaire : Influence de l'adsorption de centres redox ou de nanoparticules métalliques

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à l'École Polytechnique
(Laboratoire de Physique de la Matière Condensée)

École doctorale n°626 École doctorale de
l'Institut Polytechnique de Paris (ED IP Paris)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 05/02/2022, par

Alexandre DA SILVA

Composition du Jury :

Emmanuel Maisonhaute Professeur, Sorbonne Université (– UMR8235)	Président
Benoît Limoges Directeur de recherche, Université de Paris (– UMR 7591)	Rapporteur
Neus Vila Maîtresse de conférences, Université de Lorraine (– UMR7564)	Rapporteur
Jean Marc Noël Chargé de recherche, Université de Paris (– UMR 7086)	Examineur
Philippe Allongue Directeur de recherche, École Polytechnique (– UMR7643)	Directeur de thèse
Christophe Renault Chargé de recherche, École Polytechnique (– UMR7643)	Co-Directeur de thèse

Sommaire

Table des principales abréviations et symboles	6
1 CHAPITRE1 Introduction générale.....	10
1.1 Monocouches auto-assemblées.....	11
1.2 Transfert redox sur électrodes modifiées	13
1.3 Objectif de la these :.....	23
1.4 Références.....	24
2 CHAPITRE 2 Partie expérimentale et théorique	30
2.1 Produits chimiques	30
2.2 Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or	30
2.3 Caractérisations électrochimiques	32
2.4 Préparation de la surface d'or	33
2.4.1 Polissage mécanique	33
2.4.2 Conditionnement électrochimique des électrodes et détermination de leur surface	33
2.4.3 Caractérisation de la capacité des électrodes d'or nue	35
2.5 Préparation de la SAM.....	38
2.6 Imagerie par microscopie électronique à balayage	39
2.7 Modélisation par élément fini sous COMSOL Multiphysics®	39
2.7.1 Validation du modèle d'EIS.....	42
2.7.2 Influence du potentiel appliqué sur la simulation EIS.	43
2.7.3 Validation du modèle de trous	46
2.8 Références	47
3 CHAPITRE 3 Cinétique de transfert électronique du FcMeOH sur une électrode Au/SAM-AUT.	49
3.1 Introduction.....	49
3.2 Résultats et discussions.....	53
3.2.1 Caractérisation des SAMs par voltammétrie.....	53
3.2.2 Effet du pH sur la cinétique de transfert redox.....	62
3.2.3 Transfert redox : impact de la charge de la sonde redox.....	66
3.2.4 Diagramme de zone pour une électrode Au/SAM : influence de d	67
3.3 Conclusions.....	69
3.4 Références	69
4 CHAPITRE 4 Electrochimie sur une SAM-AUT active (avec des espèces redox adsorbées)	71
4.1 Introduction.....	71
4.2 Résultats	71

4.2.1	Adsorption des ferrocyanures sur une SAM AUT	71
4.2.2	Influence de la composition de la solution sur l'adsorption et le comportement électrochimique des espèces adsorbées	73
4.2.3	Médiation électrochimique :	75
4.3	Discussion	76
4.3.1	Modélisation de la réponse électrochimique d'un monocouche de ferrocyanures	76
4.3.2	Modélisation de la médiation par un couple redox adsorbé	92
4.4	Conclusions	95
4.5	Références	97
5	CHAPITRE 5 Electrochimie médiée par un réseau de NPs adsorbées sur une SAM	100
5.1	Introduction	100
5.2	Résultats et discussion :	102
5.2.1	Adsorption de NPs sur la SAM suivie par électrochimie et MEB	103
5.2.2	Caractérisations du transfert électronique aux électrodes Au/SAM-AUT/NP	107
5.3	Conclusion	113
5.4	Références	113
	Conclusion générale et perspectives	115

Remerciements

Travailler au laboratoire de Physique de la Matière Condensée en tant que doctorant a été une expérience unique et enrichissante. Je voudrais exprimer ma plus sincère gratitude à l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé au cours de ces 4 dernières années et qui m'ont permis d'avancer dans ce projet ambitieux.

Premièrement, je voudrais remercier Philippe ALLONGUE et Christophe RENAULT, mes encadrants, pour leur confiance et leurs temps tout au long du doctorat. Ils m'ont apporté énormément de conseils, de commentaires, de suggestions et leur expérience afin de finaliser mes recherches et d'évoluer en tant que chercheur. Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer cette thèse et le travail accompli.

Ensuite, je voudrais remercier Mathis PLAPP, le directeur du laboratoire, qui m'a permis d'intégrer son groupe où la bonne ambiance domine et permet d'être dans les meilleures conditions pour mener à bien mes travaux.

Je remercie par ailleurs Cédric TARD, directeur du laboratoire de Chimie Moléculaire au sein de l'Ecole Polytechnique et Fouad MAROUN, qui ont pris de leur temps pour suivre mon avancé et m'écouter. Leur aide a été précieuse.

Je remercie également les membres du laboratoire du service informatique (Denis COUPEVENT-DESGRAVIERS et Antoni FERNANDES), du service mécanique (André WACK, Didier ROUX et Didier LENOIR) et du personnel administratif (Anne-Marie DUJARDIN, Hopheybea DA SILVA, Sophie DEBACKER) qui ont eu, de quelque manière que ce soit, une influence sur le bon déroulement de mes travaux.

Je remercie les membres du laboratoire PMC, des différents groupes de recherche (permanents, doctorants, post-doctorants, émérites et stagiaires passés et présents), qui m'ont écouté au cours de ces années de doctorat, qui ont participé directement ou indirectement à mes travaux. Vous avez été des collègues mais vous êtes également des amis proches.

Enfin, je remercie bien évidemment ma famille et mes amis à l'extérieur du laboratoire PMC qui ont toujours été présents tout au long de cette thèse, qui ont été à l'écoute et qui ont porté de l'intérêt à mes travaux.

Merci à tous.

Table des principales abréviations et symboles

Acronyme	Définition
AUT	11-amino-1-undecanethiol
CT	Trisodium citrate
CV	Voltammogramme
DC	Courant continu
ECL	Electrochimieluminescence
ECSA	Surface active en électrochimie
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ET	Transfert électronique
EtOH	Ethanol
FcMeOH	Ferrocèneméthanol
FeCN	Ferri/ferrocyanure
FWHM	Largeur à mi-hauteur
MUA	Acide mercapto-undécanoïque
NP	Nanoparticule
OHP	Couche externe de Helmholtz
PET	Plan de transfert électronique
PZC	Point de charge nulle
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	Ruthénium tris(bipyridine)
RuHex	Ruthénium Hexaamine
SAM	Monocouche auto assemblée
SD	Déviati on standard
SECM	Microscopie électrochimique à balayage

Symbole	Unité	Définition
$ Z $	Ohm	Module de l'impédance

μ	1	Rapport des constantes d'adsorption, pondéré par le nombre de site d'adsorption
T	s^{-1}	Temps caractéristique d'adsorption
α	1	Coefficient de transfert de charge
$a_{rr/oo/ro}$	1	Paramètre d'interactions entre les espèces Red/Red, Ox/Ox et Red/Ox
C^0	$mol.L^{-1}$	Concentration totale
$C_{ox/red}$	$mol.L^{-1}$	Concentration de l'espèce Ox ou Red
C_x	$F.cm^{-2}$	Capacité interfaciale de la couche « x »
C_{dl}	$F.cm^{-2}$	Capacité interfaciale de la double couche électrochimique
C_H	$F.cm^{-2}$	Capacité de Helmholtz
$C_{ox/red}$	$mol.L^{-1}$	Concentration de Ox ou Red
C_{sel}	$mol.L^{-1}$	Concentration en sel en solution
C_{sol}	$F.cm^{-2}$	Capacité interfaciale de la couche diffuse
C_{tot}	$F.cm^{-2}$	Capacité interfaciale surfacique totale
D	$cm^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion
d	m	Epaisseur de la SAM
E	V	Potentiel de l'électrode de travail
$E^{0'}$	V	Potentiel standard apparent
$E^{0'}_{ads/sol}$	V	Potentiel standard apparent de l'espèce redox adsorbé / en solution
E_{eq}	V	Potentiel d'équilibre
$E_{p\ a/c}$	V	Potentiel de pic anodique/ cathodique
E_{pZC}	V	Potentiel de charge nulle
F	$C.mol^{-1}$	Constante de Faraday ($96485\ C.mol^{-1}$)
f	Hz	Fréquence
G	1	Paramètre interaction électrostatique entres les adsorbats
$\phi(\theta)$	1	Paramètre de ségrégation
H	m	Epaisseur de la couche de diffusion
i_0	A	Courant d'échange
i_c	A	Courant capacitif
i_p	A	Courant de pic

i_{ss}	A	Courant limite
j_{Au}	$A.cm^{-2}$	Densité de courant or nue
j_{SAM}	$A.cm^{-2}$	Densité de courant de la SAM
j_{capa}	$A.cm^{-2}$	Densité de courant capacitif
j_{fara}	$A.cm^{-2}$	Densité de courant faradique
k_x^0	$cm.s^{-1}$	Constante cinétique de transfert électronique de l'espèce « x »
k_1	$L.mol^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique aller de la réaction « 1 »
k_{-1}	$L.mol^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique retour de la réaction « 1 »
K_{ads}	1	Constante d'équilibre d'adsorption
$k_{ads/des}$	$L.mol^{-1}.s^{-1} / s^{-1}$	Constante cinétique d'adsorption/ désorption des nanoparticules d'or
$K_{O/R}^{ads}$	1	Constance d'adsorption de l'espèce Ox/Red
k_{app}	$cm.s^{-1}$	Constante cinétique de transfert électronique apparente
k_b	$J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} m^2.kg.S^{-2}.K^{-1}$)
k_{bi}	$L.mol^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique bi-moléculaire
k_{ET}	s^{-1}	Constante cinétique de transfert électronique de l'espèce adsorbée
$k_{trou/SAM}$	$cm.s^{-1}$	Constance cinétique de transfert électronique au niveau des trous/ SAM
l_m	m	Longueur de la chaîne moléculaire d'AUT
N	1	Nombre d'électrons échangés
q	C	Charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} C$)
Q_0	$C.cm^{-2}$	Charge surfacique théorique de la réduction de l'oxyde d'or
Q_{red}	C	Charge expérimentale de la réduction de l'oxyde d'or
Q_{surf}	$C.cm^{-2}$	Charge surfacique
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfaits ($8,314 J.Mol^{-1}.K^{-1}$)
R_0	Ohm	Résistance de contact
R_{CT}	Ohm	Résistance de transfert de charge
r_{NP}	m	Rayon de la nanoparticule
R_s	Ohm	Résistance série
r_{tot}	m	Mi-distance entre 2 trous centre à centre
r_{trou}	m	Rayon d'un trou

R_W	$\text{Ohm.s}^{1/2}$	Paramètre de Warburg
S	cm^2	Surface de l'électrode
$S_{\text{ECSA/géo}}$	cm^2	Surface ECSA / géométrique
T	K	Température
t	s	Temps
Z'	Ohm	Partie réelle de l'impédance
Z''	Ohm	Partie imaginaire de l'impédance
$z_{\text{o/r}}$	1	Charge de l'espèce Ox/ Red
β	m^{-1}	Coefficient d'atténuation tunnel
γ	°	Angle d'inclinaison de la chaîne moléculaire
Γ_{MEB}	cm^{-2}	Densité surfacique de NPs estimée par MEB
$\Gamma_{\text{o/r}}$	mol.cm^{-2}	Concentration surfacique de l'espèce Ox/ Red
ΔE_p	V	Ecart entre les pics anodique et cathodique
$\Delta G_{\text{O/R}}^0$	J.mol^{-1}	Gain enthalpie libre
$\Delta \phi_x$	V	Chute de potentiel à travers la couche « x »
$\nabla C_{\text{O/R}}$	mol.cm^{-4}	Gradient de concentration des espèces Ox/ Red
ε	$\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Coefficient d'extinction molaire
ε_r	1	Permittivité relative
ε^0	F.m^{-1}	Permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
η	V	Surpotentiel
θ	1	Taux de recouvrement des trous
$\theta_{\text{O/R}}$	1	Taux d'occupation de l'espèce Ox/Red
λ_D	m	Longueur de Debye
ν	V.s^{-1}	Vitesse de balayage
σ_x	C	Charge associée à l'espèce « x »
φ_x	V	Chute de potentiel dans la couche « x »
ω	rad.s^{-1}	Fréquence angulaire

1 CHAPITRE1

Introduction générale

La modification d'une surface (aussi appelée substrat) par une fine couche, inorganique ou organique, est communément employée pour conférer à cette première des propriétés bien spécifiques comme, par exemple, une résistance contre la corrosion [1, 2], le blocage/rectification d'un courant électrique ou ionique [3], une mouillabilité réduite/accrue [1], une protection contre l'adsorption ou bien au contraire une capacité à capturer spécifiquement certaines molécules [4, 5]. Ces propriétés servent à développer des applications comme des (bio)capteurs [6], des dispositifs de production/stockage d'énergie [7], des composants électroniques (électronique moléculaire par exemple), des fenêtres autonettoyantes etc... L'épaisseur de ces couches peut varier de plusieurs centaines de microns jusqu'à une monocouche moléculaire ou atomique selon l'application désirée. Dans ce travail, nous nous intéressons au passage d'un courant électronique à travers des couches diélectriques. Nous allons donc restreindre cette introduction à des couches organiques ayant une épaisseur nanométrique pour que la barrière autorise la traversée des électrons par effet tunnel.

Concernant les couches inorganiques d'épaisseur nanométrique, elles peuvent être obtenues par simple oxydation du substrat : les meilleurs exemples sont le silicium et l'aluminium dont l'oxyde est un excellent isolant et constitue une excellente barrière physique. Le dépôt ALD (atomic layer deposition) autorise plus de souplesse puisqu'il permet de déposer des couches d'oxyde (Al, Zr, Hf, etc.) sur différents types de substrats. L'épaisseur de la couche est contrôlée à une maille cristalline près [8].

Concernant les couches organiques, des méthodes par voie chimique à température ambiante en milieu aqueux ou organique permettent de déposer des petites molécules et ainsi former des couches organiques de quelques nm d'épaisseurs. Il existe différentes techniques de dépôt et un énorme catalogue de molécules disponibles, ce qui offre une grande flexibilité sur la composition chimique de la surface et donc ses propriétés physico-chimiques, réactivité, charge, hydrophobicité, absorption/émission de lumière, redox etc... Des molécules de polymères telles que le poly(styrène sulfonate) (PSS), poly(acide acrylique) (PAA) etc... peuvent être déposées par Langmuir-Blodgett et former des couches d'épaisseur de l'échelle du nm. Le dépôt alterné de couches (LbL) permet d'ajuster l'épaisseur du film [9]. L'adhésion de ces polymères sur le substrat est assurée par des interactions de type Van der Waals ou bien électrostatiques. L'immobilisation de couches moléculaires peut aussi être réalisée via la formation de liaison covalente comme par exemple la liaison Si-O établie entre des molécules de silane et des surfaces d'oxyde telles que SiO₂ ou de l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) [10]. Des contrôles sur la quantité d'eau et sur la température du milieu sont importants dans la formation d'une monocouche. En effet, une trop faible ou une trop grande quantité d'eau au cours de l'adsorption de silanes ne permet pas d'obtenir une monocouche de qualité [11, 12]. Il a été estimé qu'une humidité de 0,15 mg/100 mL de solvant était optimal pour la formation de la monocouche [13] tout comme des températures basses (< 20 °C) [14].

La fonctionnalisation d'une surface conductrice peut aussi être réalisée par voie électrochimique. La réduction de sels de diazonium est maintenant extrêmement répandue [15] car elle permet de fonctionnaliser la surface de différents types de matériaux : les métaux [16], les semi-conducteurs [17] et aussi le carbone [18, 19] pourtant peu réactif chimiquement et donc difficile à modifier [18, 20]. Le dépôt d'une monocouche moléculaire par cette méthode requiert néanmoins certaines précautions comme par exemple un contrôle précis du potentiel/temps de dépôt [21] ou bien l'utilisation de sel de diazonium portant des groupes encombrants qui empêchent la polymérisation [22].

Des couches moléculaires d'épaisseur constante avec une bonne compacité sont relativement facilement obtenues avec des couches moléculaire auto-assemblées. Les méthodes de dépôt de ces couches et leurs propriétés physico-chimiques vont être discutées en détail dans le paragraphe suivant.

1.1 Monocouches auto-assemblées

Une monocouche auto-assemblée (dans la suite du manuscrit on utilisera l'acronyme anglais, SAM = Self-Assembled Monolayer) est définie comme une structure formée par adsorption spontanée d'une molécule suivie d'une étape de réorganisation des molécules sur un substrat [23]. La **Figure 1-1** présente le schéma d'une SAM sur un substrat. La chaîne carbonée doit donc présenter une fonction qui permet de s'adsorber à la surface du substrat (cercle gris). La longueur et la structure de la chaîne carbonée peuvent être ajustées pour un contrôle de l'épaisseur de la SAM et de ses propriétés électroniques. Enfin, selon les applications, on peut fonctionnaliser la molécule avec un groupement chimique terminal (par ex. un groupement réactif pour une post-fonctionnalisation, un groupe chargé, hydrophobique, molécule redox, fluorescente etc...).

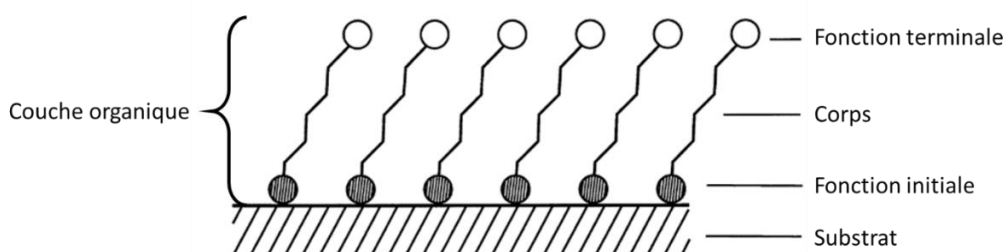
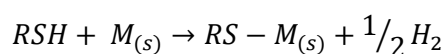


Figure 1-1 Schéma d'une électrode modifiée par une couche auto-assemblée

La fonction chimique servant à l'adsorption dépend de la nature du substrat. Par exemple, l'adsorption la fonction acide permet de réaliser des SAM sur de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) [24, 25] et sur l'oxyde d'argent [26]. Cette adsorption s'effectue grâce à des interactions électrostatiques entre la forme basique de l'acide carboxylique (chargée négativement) et le cation métallique en surface du substrat [1].

La fonction la plus utilisée est certainement la fonction thiol qui possède une très grande affinité chimique pour les métaux de transitions (Ag, Fe, Pt, Cu, Au). Une liaison chimique entre les atomes métalliques et le soufre se forme selon le mécanisme [27] :



L'intérêt des composés thiols est qu'il existe une grande variété de composés, comme le montre la **Figure 1-2** reproduite de la référence [28]. On voit qu'il est possible de réaliser des SAM ayant différentes épaisseurs et fonctions terminales. Une SAM de thiols peut être réalisée en phase avec un thiol capable d'être évaporé à une température où il n'est pas dégradé [29]. La formation d'une SAM en phase liquide est cependant la méthode la plus employée. Le substrat métallique est plongé dans une solution de thiol à température ambiante pendant un temps allant de plusieurs minutes à quelques heures [29, 30]. Du fait de la présence d'une chaîne alcane hydrophobe, les alcanethiol sont solubles dans des solvants polaires comme l'éthanol, l'hexane. La concentration d'alcanethiol est généralement à l'échelle du micromolaire. Au bout des 5 premières minutes, 80 à 90% de la surface du substrat est recouverte de la SAM. La surface restante est recouverte avec une cinétique plus lente [29]. Il a aussi été montré que des SAMs denses peuvent être obtenues plus rapidement lorsqu'un potentiel est appliqué au substrat. Le groupe de Limoge

et al. a montré que l'application d'un potentiel sur une électrode incubée dans une solution éthanoïque d'alcanethiol permet d'adsorber une monocouche si le potentiel appliqué est cathodique (0,0 à -0,6 V vs Ag/AgCl) [31, 32, 33]. Une électrode d'or est immergée dans une solution d'alcanethiol fonctionnalisé d'une sonde redox dilué dans de l'acetonitrile et du tetra-butylamonium hexafluorophosphate en absence d'oxygène en appliquant un potentiel de -0,4 V vs SCE pendant 15s [33]. Le fait d'appliquer un potentiel permet d'obtenir une SAM plus rapidement qu'à circuit ouvert.

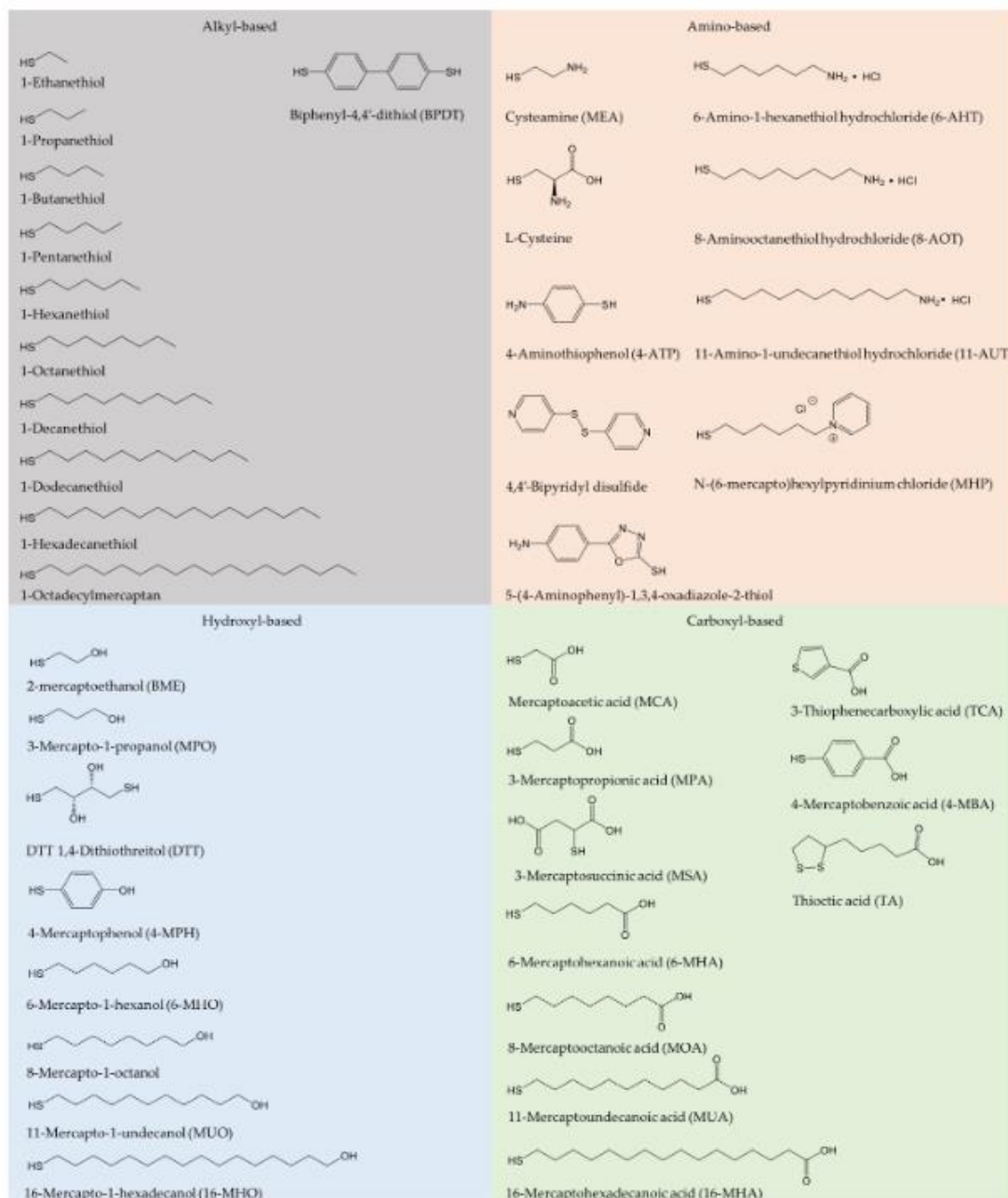


Figure 1-2 Alcanethiols et thiophénols fréquemment utilisés dans la formation de monocouches moléculaires auto-assemblées (SAM) avec des groupes terminaux alkyle, amino, hydroxyle et carboxyle. D'après la référence [28].

Des mesures d'ellipsométrie ont permis de montrer que l'épaisseur d'une SAM de chaînes alkyles vaut 1,3 à 1,5 Å par méthyl [34]. A partir de mesures de diffraction des atomes de basse énergie [35], d'AFM [36] et de STM [37], il a été déterminé que les chaînes d'alcanethiol s'agencent selon la forme $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur Au(111) avec une distance entre 2 soufres de 4,97 Å soit 21,4 Å² par atome.

La stabilité chimique d'une SAM (d'octadecanethiol) dépend du solvant [27]. La SAM sur Au est plus stable dans de l'eau que dans un solvant organique car la chaîne carbonée est hydrophobe. Après 2 jours d'immersion, le taux de recouvrement de la SAM sur substrat d'or varie de 1 à 0,8 dans de l'eau tandis qu'il diminue jusqu'à 0,7 et 0,5 dans de l'éthanol ou du THF. Une étude de l'effet de la température d'une SAM d'octadecanethiol sur Au déposée dans un four montre qu'elle est stable si la température reste inférieure à 100°C. Vers 150°C, 50% de la SAM est désorbée et une désorption est totale vers 200°C. La stabilité de SAMs d'alcanethiol ou d'acide alcanoïque de différentes longueurs en fonction du potentiel appliqué est également étudiée [38, 39, 40, 41]. Les monocouches d'alcanethiols sont stables sur une fenêtre de potentiel de -1,0 à 1,0 V vs Ag/AgCl 3M NaCl. La SAM se désorbe pour des potentiels inférieurs à -1,0 V et l'or en surface s'oxyde pour des potentiels supérieurs à 1,0 V à pH 1 [42]. Pour des valeurs de pH plus élevées, le courant anodique limite diminue. Le potentiel de désorption dépend de la nature de la fonction terminale et de la longueur de la chaîne. Néanmoins, les potentiels de désorptions quelques soient ces conditions se trouvent entre -1,0 et -1,5 V vs Ag/AgCl.

D'un point de vue électrique, une SAM composée de chaînes saturées se comporte comme une barrière diélectrique isolante. Des mesures de spectroscopie d'impédance donnent une constante diélectrique $\epsilon_{SAM} = 2,1$ pour des chaînes alkyles [43]. Cette valeur dépend de la fonction terminale de la chaîne. Par exemple, elle vaut 3,5 pour des chaînes terminées par des groupements amines [44]. Le transport électronique à travers une SAM alkyle a été étudié selon diverses approches. La plus simple consiste à prendre un contact électrique avec une goutte de mercure sur la surface de la SAM [45]. Des travaux récents ont utilisé un dépôt physique de polymères [43] sur des électrodes de tailles variables. Pour réduire la dimension du contact, on peut utiliser une pointe AFM conductrice [46]. Un bon contrôle de la force appliquée est indispensable pour une mesure reproductible et éviter toute déformation mécanique de la SAM. Enfin, la technique de la jonction tunnel brisée a été employée pour mesurer la conductance d'une molécule unique [47]. Toutes ces mesures ont mis en évidence que la résistance de la SAM augmente exponentiellement avec son épaisseur. Elle suit la relation $R = R_0 \exp(\beta d)$ ce qui indique que les électrons traversent la SAM par effet tunnel. Dans cette expression, β est le facteur d'atténuation tunnel, d l'épaisseur de la SAM et R_0 la résistance de contact. Le facteur β dépend fortement de la structure de la chaîne moléculaire [48]. Pour des chaînes alkyles, il y a une certaine dispersion de la valeur de β entre 0,51 et 1,16 Å⁻¹ [43] attribuable à la manière dont R est mesurée. En effet, l'influence des défauts est d'autant plus probable que le contact est de grande dimension. C'est pourquoi, la valeur $\beta \sim 1,0$ Å⁻¹ est la plus communément admise dans la littérature car elle correspond un contact nanométrique [47, 49].

1.2 Transfert redox sur électrodes modifiées

D'après le paragraphe précédent, la cinétique de transfert électronique vers des espèces redox en solution est donc ralentie en présence d'une SAM car les électrons doivent la traverser par effet tunnel. Avant d'examiner plus en détail ce cas, il convient de rappeler les caractéristiques essentielles de la cinétique de transfert électronique sur une électrode métallique nue telle que décrite par la théorie de Butler-Volmer. Cette théorie établit la relation entre le courant électrochimique faradique et le potentiel appliqué à l'électrode dans le cas d'une réaction redox impliquant l'échange d'un seul électron ($Ox + e^- \rightleftharpoons Red$) [50] :

$$i = FSk^0 \left[C_{Ox}(0,t) e^{-\alpha \frac{F}{RT}(E-E^{0'})} - C_{Red}(0,t) e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(E-E^{0'})} \right] \quad \text{Eq. 1-1}$$

ou F , S , k^0 , C_{Ox} , C_{Red} , α , F , R , T , E et $E^{0'}$ sont respectivement la constante de Faraday, la surface de l'électrode, la constante de transfert électronique, les concentrations de Ox et Red à la surface de l'électrode, le coefficient de transfert, la constante des gaz parfaits, la température, le potentiel appliqué à l'électrode de

travail et le potentiel formel. Cette relation peut être réécrite en fonction du sur-potentiel $\eta = E - E_{eq}$ où E_{eq} est le potentiel d'équilibre donné par l'équation de Nernst [50] :

$$i = i_0 \left[\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Ox}^0} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - \frac{C_{Red}(0, t)}{C_{Red}^0} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right] \quad \text{Eq. 1-2}$$

où i_0 est le courant d'échange qui est défini par la relation :

$$i_0 = F A k^0 C_{Ox}^0 (1-\alpha) C_{Red}^0 \alpha \quad \text{Eq. 1-3}$$

Les deux termes dans l'Eq. 1-2 représentent les courants anodiques et cathodiques et le courant d'échange i_0 est proportionnel à la constante cinétique de transfert de charge (k^0). Une fois que les espèces à la surface sont consommées, le courant est contrôlé par la diffusion des espèces en solution jusqu'à l'électrode. Nous avons illustré en **Figure 1-3** l'effet de la constante de transfert électronique d'une petite sonde redox (coefficient de diffusion, $D = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) en voltammétrie cyclique (vitesse de balayage, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Les différentes courbes correspondent à des constantes de transfert électronique allant de 1 à $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour des valeurs de k^0 supérieures ou égales $0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, le CV est caractéristique d'un système Nernstien, c'est-à-dire avec un écart entre les pics de 60 mV et une intensité du courant de pic i_p décrite pas la relation de Randles-Secvick [50]:

$$i_p = 0,4463 n F A C \left(\frac{n F v D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 1-4}$$

Pour des valeurs de k^0 inférieures à $0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, les pics s'écartent. Leur largeur augmente et leur intensité est plus petit. L'écart entre les pics anodique et cathodique reflète alors la cinétique de transfert électronique.

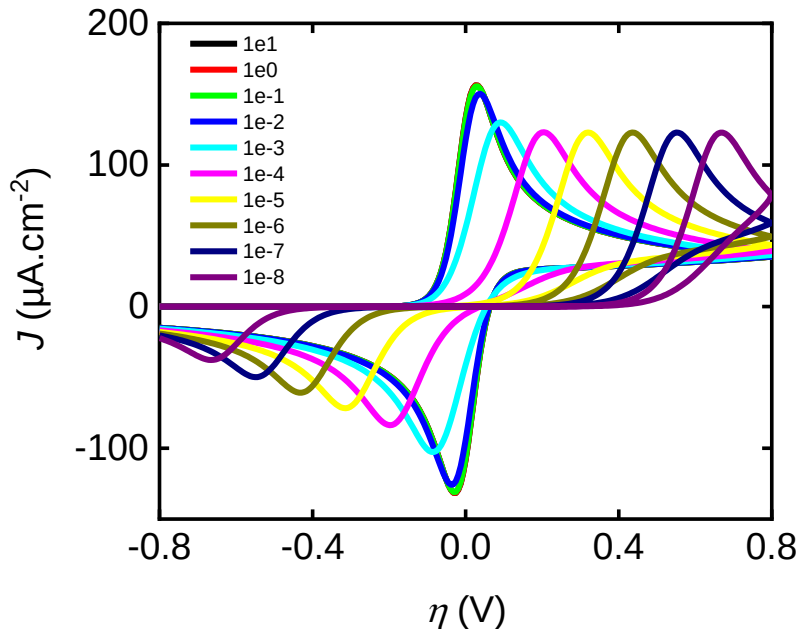


Figure 1-3 Simulations de CV d'une électrode d'or nue dans une solution redox de $C_{Ox} = 1 \text{ mM}$ à différentes constantes cinétiques du transfert électronique k^0 (de 1 à $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), vitesse de balayage $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Paramètres : $D_{ox} = D_{Red} = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha = 0,5$.

En présence d'une SAM, les électrons traversent la SAM par effet tunnel et la probabilité de transfert électronique dépend exponentiellement de l'épaisseur de la SAM. La cinétique de transfert électronique apparente s'écrit [51] :

$$k_{\text{SAM}} = k^0 e^{-\beta d} \quad \text{Eq. 1-5}$$

Nous avons vu précédemment que pour les SAM alcane, $\beta \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ [51]. Le **Figure 1-4** montre des voltammogrammes (CVs) calculés pour une barrière tunnel idéale (sans défauts) d'épaisseur d croissante pour un couple redox ayant un $k^0 = 1 \text{ cm.s}^{-1}$. Le tableau à droite des courbes donne la correspondance entre la couleur des CV et d . La valeur de k_{SAM} est obtenue avec l'Eq. 1-5 pour $\beta \sim 10 \text{ nm}^{-1}$. La figure montre que le CV s'étire à mesure que d augmente, comme pour un transfert électronique lent, jusqu'à la « disparition » du courant électrochimique dans la fenêtre de potentiels explorés. Le blocage du courant est purement d'origine *cinétique* car des vagues de courant seraient mesurables en élargissant suffisamment la fenêtre de potentiel. Expérimentalement, on doit restreindre la fenêtre de potentiel au domaine de potentiel où la SAM n'est pas électro-désorbée [39].

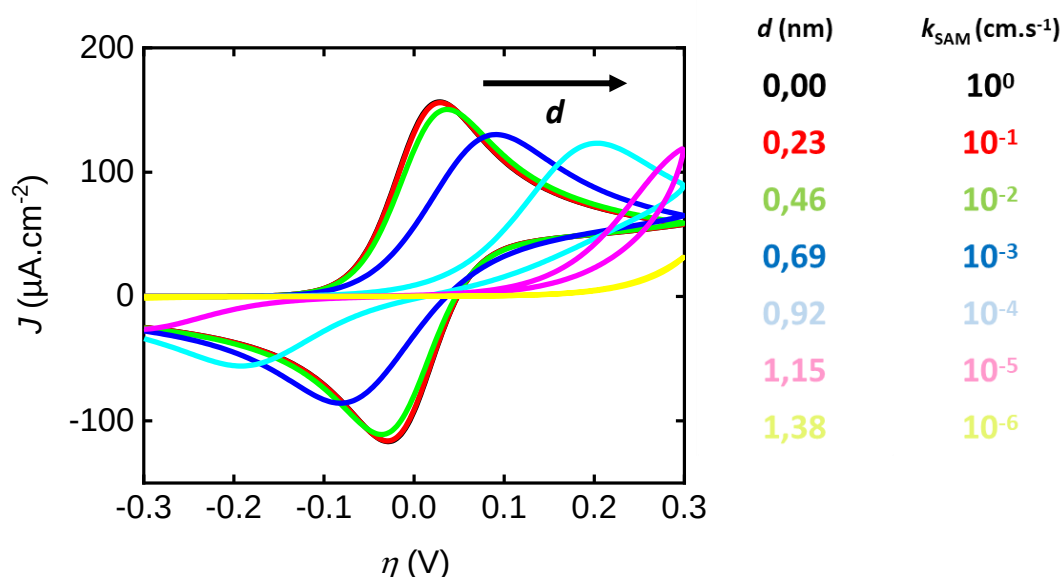


Figure 1-4 Influence du ralentissement de la cinétique de transfert électronique apparente par une barrière tunnel sur la forme du CV. Les CVs sont simulés pour des valeurs de d de 0 à 1,38 nm. Le tableau à droite des courbes, donne la conversion entre l'épaisseur de la SAM d et la constante cinétique de transfert électronique apparente k_{SAM} pour $k^0 = 1 \text{ cm.s}^{-1}$ et $\beta \sim 10 \text{ nm}^{-1}$.

Cas des électrodes partiellement bloquées : Réseau de trous et modèle « Savéant-Amatore-Tessier »

Cette situation correspond à une électrode recouverte d'une couche isolante suffisamment épaisse, c'est-à-dire que les électrons ne peuvent pas la traverser par effet tunnel. La voltammétrie cyclique sur ce type d'électrode, dite partiellement bloquées, a été étudiée par Savéant-Amatore-Tessier. Cet article présente une description quantitative de la voltammétrie cyclique sur des électrodes partiellement bloquées [52]. L'utilisation de ce type d'électrodes est extrêmement fréquente comme en témoigne le nombre de citations de cet article (> 900). Cet article est aussi le point de départ d'autres modèles utilisés pour interpréter les mesures d'impédances électrochimiques (acronyme anglais : EIS) [53, 30].

Il est donc très important de bien comprendre les hypothèses et aussi les limites de ce modèle. Les auteurs de la Ref. [52] ont modélisé le comportement d'un réseau hexagonal de microélectrodes disques et de bandes parallèles. Dans la **Figure 1-5**, les zones noires sont les régions où la surface de l'électrode est nue tandis que les zones blanches sont les régions recouvertes d'une couche parfaitement isolante. Les auteurs définissent la fraction θ de la surface exposée à la solution :

$$\theta = \left(\frac{r_{\text{actif}}}{r_{\text{tot}}} \right)^2 \quad \text{Eq. 1-6}$$

La surface est donc totalement isolante si $\theta = 0$. Lorsque la surface conductrice augmente, θ tend vers 1 pour un réseau de bandes parallèles et vers 0,9 pour un réseau hexagonal de cercle.

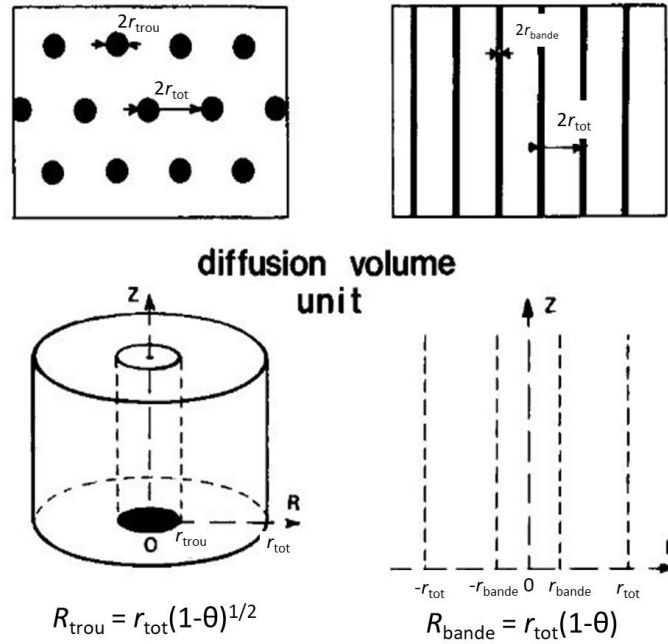


Figure 1-5. Réseau de d'électrodes (zone noire) sur une surface isolante (zone blanche) avec un pavage hexagonal de disques ou de bandes parallèles. Adapté de la référence [52].

Dans ce modèle, la distance r_{tot} entre deux centres actifs est un paramètre essentiel. Si $r_{\text{tot}} > H$, avec H l'épaisseur de la couche de diffusion plane (100-300 μm), alors le courant total est la somme des courants des microélectrodes individuelles, car elles ne se « voient » pas les unes les autres (**Figure 1-6A**). Au contraire, si $r_{\text{tot}} < H$, les couches de diffusion des microélectrodes se recouvrent partiellement voire complètement (**Figure 1-6B**). Les auteurs présentent un traitement mathématique du transport de masse pour estimer le courant total en fonction de θ et des conditions opératoires.

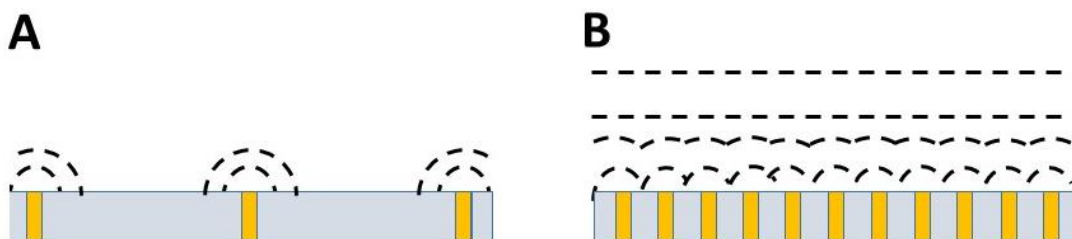


Figure 1-6 Schéma des profils de diffusion pour des réseaux de nano/microélectrodes : (A) les électrodes sont suffisamment éloignées l'une de l'autre et agissent comme des électrodes indépendantes. (B) les électrodes sont proches et les couches de diffusion s'interpénètrent et agissent comme une seule électrode.

Ce modèle a été validé par l'expérience. La **Figure 1-7A** montre les profils de concentration au-dessus d'un réseau de microbandes. Ils sont mesurés par mesures microscopie électrochimique à balayage (SECM) (symboles dans la **Figure 1-7A**) [54, 55]. On voit bien l'influence de la distance r_{tot} séparant les bandes et, pour r_{tot} fixé, l'influence de la hauteur d'observation. Les couches de diffusion des bandes sont indépendantes si $r_{\text{tot}} = 180 \mu\text{m}$ mais qu'elles se recouvrent si $r_{\text{tot}} = 22,8 \mu\text{m}$. Les profils calculés (traits continus) sont en accord avec l'expérience (symboles, SECM en mode chronoampérométrie) si l'on tient compte de la convection naturelle.

La **Figure 1-7B** concerne l'oxydation du ruthénium tris-bipyridine ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) sur un réseau de disques dans une solution contenant 100 mM de tripropylamine (TPrA) dans un tampon phosphate à pH 7. La réaction d'électrochimiluminescence (ECL) explique le contraste dans les images. Les pixels rouges correspondent à l'émission de lumière consécutive à la réaction entre les produits de la réaction d'oxydation du (TPrA) par le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Pour les temps très courts, on parvient à distinguer le réseau de microélectrodes car les espèces émettrices restent relativement localisées au voisinage des microélectrodes. Au-delà de 800 ms, on perd cette information car les espèces ont eu le temps de diffuser. L'image ressemble à celle qu'on obtiendrait avec une électrode nue.

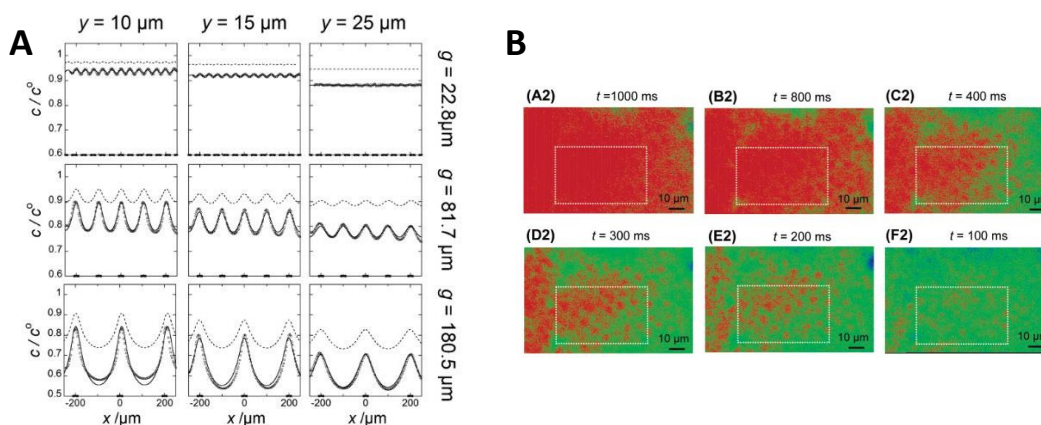


Figure 1-7 (A) Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et simulés obtenus par SECM à différentes hauteurs de pointe (y) du réseau de microbandes et à des différents écartement (g) entre les bandes dans une solution de FcMeOH et KNO_3 . D'après la référence [54]. (B) Images d'ECL lors de l'oxydation du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sur un réseau de disques dans une solution contenant 100 mM TPrA/Phosphate buffer à pH 7. D'après la référence [55].

Dans la Ref. [52] les auteurs établissent un diagramme de zone (voir la **Figure 1-8**, reproduite de la référence [52]) qui donne la forme des CVs en fonction de paramètres sans dimension. Ces paramètres sont définis par les Eq. 1-7 et Eq. 1-8. Ils font intervenir les paramètres géométriques (taille et distance entre les centres actifs), les caractéristiques du système redox (cinétique de transfert électronique du couple redox (k^0) sur électrode nue, coefficient de diffusion des espèces redox en solution (D)) et les conditions de la mesures (la vitesse de balayage (v)). Ces deux paramètres sont :

$$\Lambda\theta = k^0\theta \sqrt{\frac{RT}{vFD}} \quad \text{Eq. 1-7}$$

$$K\sqrt{\lambda} = \frac{1}{0,6} \sqrt{\frac{DRT}{FvR_{\text{trou}}^2}} \quad \text{Eq. 1-8}$$

Le premier paramètre reflète le degré de réversibilité de la réaction redox en fonction de la cinétique de transfert électronique tandis que le deuxième paramètre reflète le degré d'interpénétration des couches de diffusion.

Le digramme de zone de la **Figure 1-8** présente quatre régions principales où les CVs ont une forme caractéristique. Dans la zone (I), le CV ressemble à une sigmoïde : l'électrode se comporte comme un ensemble de microélectrodes indépendantes. La zone (II), où le CV ressemble à une sigmoïde, la réponse de l'électrode est celle d'un ensemble de microélectrodes avec une cinétique de transfert électronique apparente lente. Dans la zone (III), la réponse de l'électrode ressemble très fortement à celle d'une électrode nue mais avec une cinétique de transfert électronique apparente lente. Dans ces conditions particulières, la cinétique apparente de transfert électronique k_{app} est reliée au k^0 par la formule suivante [52] :

$$k_{\text{app}} = k^0\theta \quad \text{Eq. 1-9}$$

Dans la zone (IV), la réponse de l'électrode ressemble à la réponse d'une macroélectrode avec une cinétique de transfert électronique apparente plus fortement ralentie que dans la zone (III). Cette cinétique apparente est également régie par l'Eq. 1-9. En principe, la connaissance du taux de couverture des trous dans la couche isolante et la mesure de k_{app} permettent de mesurer le k^0 de couples très rapides.

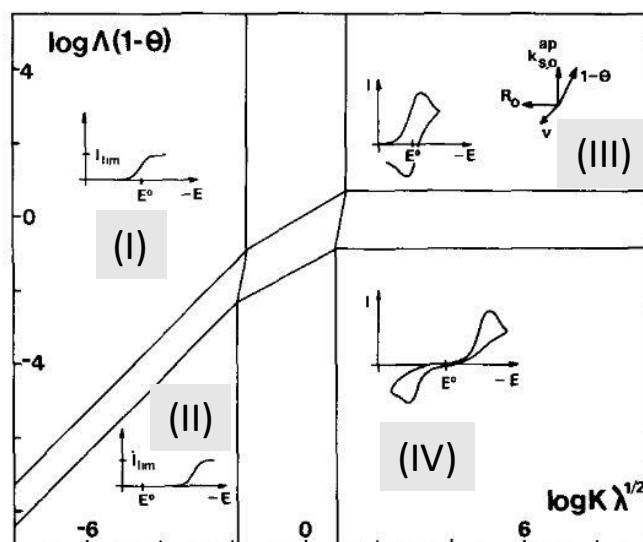


Figure 1-8 Diagramme de zone présentant les principales caractéristiques des CVs en fonction de deux paramètres adimensionnels $K\sqrt{\lambda}$ et $\Lambda(1 - \theta)$ et de différents paramètres comme le taux de recouvrement des sites actifs, la distance moyenne entre les sites actifs, la constante cinétique du transfert électronique et la vitesse de balayage. D'après la référence [52].

L'intérêt de la **Figure 1-8** est qu'elle permet de prédire quelle zone peut être explorée lors d'une mesure expérimentale. Prenons l'exemple du couple FcMeOH qui sera utilisé dans ce travail. Nous savons que $k^0 = 2 \text{ cm.s}^{-1}$ et $D = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Un CV « lent » ne peut être observé que pour une valeur de $\theta < 2,5 \times 10^{-3}$, soit une surface libre $< 0,25\%$ de la surface totale de l'électrode. Si les trous ont un diamètre de 10 nm, leur densité surfacique est $< 3,2 \times 10^9 \text{ trous.cm}^{-2}$. Si la densité de trous est plus grande l'électrode se comporte comme une électrode nue. Les auteurs de la référence [53] indiquent clairement qu'il n'est pas possible de déterminer indépendamment la taille des centres actifs et la distance entre centre actif à partir d'une mesure dans une seule zone du diagramme. Seule une série de mesures avec différentes vitesses de balayage, si possible, permettant de passer d'une zone où les couches de diffusion s'interpénètrent (partie droite du diagramme) à une zone où elles sont indépendantes (zone de gauche du diagramme), permet d'estimer la taille et la densité des centres actifs.

Dans la pratique, il est légitime de se poser la question de l'influence du désordre du réseau de trous. En effet, les défauts dans une couche passive sont répartis aléatoirement et la longueur caractéristique du désordre peut être comparable voire bien plus grande que la taille des centres actifs. Des travaux des groupes de Compton et Amatore ont apporté une réponse à cette question [56, 57, 58, 59, 60, 61]. La réponse électrochimique est relativement insensible au désordre car les centres actifs sont souvent en compétition pour la consommation des espèces en solution et les amas de défauts vont avoir tendance à « consommer » les espèces redox dans les zones de plus faible densité de centres actifs. Tant que le CV expérimental possède la forme caractéristique d'un transfert électronique lent sur microélectrode alors la théorie de la Ref. [52] peut être utilisée même pour décrire un réseau désordonné de trous dans une couche isolante [61].

Cas des électrodes avec une barrière tunnel modifiée par ancrage d'un relais électronique

La fonctionnalisation de surface de l'électrode peut être complétée par l'immobilisation d'entités capables d'échanger des électrons avec des espèces redox en solution. Le retour du transfert redox a été

étudié dans le cas de molécules redox (**Figure 1-9A**) ou de nanoparticules métalliques (**Figure 1-9B**) immobilisées sur la surface de la barrière tunnel. Dans les deux cas, le transfert électrochimique rapide peut être rétabli et les deux types d'entités servent de relais électroniques.

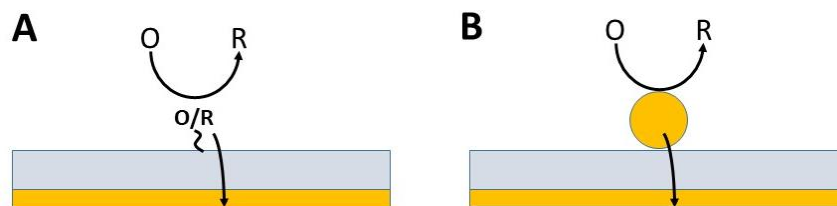


Figure 1-9 Schéma du transfert électronique entre une sonde redox en solution et une électrode Au/SAM sur laquelle a été immobilisé un centre redox (A) ou une nanoparticule métallique (B).

Le schéma de la **Figure 1-9A** correspond à la médiation rédox qui est un phénomène bien connu en électrochimie [62]. Un couple redox immobilisé en surface peut transférer efficacement des charges à travers la barrière tunnel [63]. Ce couple peut ensuite transférer une charge vers une espèce redox en solution assurant ainsi un rôle de médiation entre les espèces en solution et l'électrode. Tout comme la cinétique de transfert électronique entre une espèce en solution et une électrode est ralentie par la présence de la barrière tunnel, il en va de même pour une espèce immobilisée. Néanmoins, ce ralentissement est moins évident pour des espèces adsorbées. Ceci vient du fait que la quantité d'espèces redox à la surface de l'électrode est constante et sa concentration volumique équivalente est importante. Une estimation simple montre, pour une espèce redox de 0,6 nm de diamètre et une concentration 1 mM de 0,01, que sa densité surfacique équivalente est 0,01 pmol.cm⁻² soit trois ordres de grandeur la concentration surfacique type de molécule greffée (10 pmol.cm⁻²). La cinétique de transfert électronique étant proportionnelle à la densité d'états accepteurs/donneurs en surface il n'est donc pas étonnant que le greffage ait un impact si important. Il est important de rappeler que la médiation du transfert électronique dépend très fortement de la position relative avec le E^0 du couple redox en solution. Cet effet et les aspects plus quantitatifs de ce modèle seront abordés dans le **Chapitre 4**.

Dans le cas des nanoparticules (**Figure 1-9B**), nous sommes en présence d'une jonction métal/isolant/métal. La théorie développée dans la référence [64] est la première à clairement expliquer pourquoi la NP se comporte comme si elle était en court-circuit avec l'électrode sous-jacente. La chute de potentiel est en effet donnée par l'équation suivante [64] :

$$V = \frac{k_b T}{q} \left[2 \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right) + \frac{i}{i_1 e^{-\beta d}} \right] \quad \text{Eq. 1-10}$$

où i est le courant traversant l'interface. Les paramètres clés de cette expression sont i_0 and i_1 , les courants d'échanges de la réaction rédox (entre le métal et la solution) et de la jonction métal/isolant/métal. Le premier terme dans la parenthèse représente la chute de potentiel à l'interface NP/solution, tandis que le second terme représente la chute de potentiel à travers la jonction NP/isolant/métal. Nous pouvons estimer ces termes à partir de valeurs de la littérature pour un courant à travers la NP de 100 fA, $\beta = 1 \times 10^7$ cm⁻¹ et $d = 1,6$ nm, un courant d'échange de $i_0 = 3.14$ pA pour une molécule redox à la surface d'une NP d'or de 5 nm de rayon et un courant d'échange de $i_1 = 10$ μ A entre deux électrodes métalliques en contact sur une surface d'environ 1 nm² (sphère légèrement enfoncée dans une surface). Les chutes de potentiel à la surface de la NP et à travers la jonction sont de respectivement 8×10^{-4} V and 7×10^{-7} V. La chute de potentiel à travers la jonction NP/isolant/métal est donc négligeable. C'est pourquoi la NP se comporte comme si elle était en court-circuit avec l'électrode métallique, alors qu'elle en est physiquement séparée par la barrière tunnel. La différence de chute de potentiel entre la surface de la NP est fonction du rapport $i_1/i_0 = 10^{10} - 10^{12}$ [64]. Cette différence dans les courants d'échange provient de l'énorme différence

entre les densités d'états électroniques dans le métal et dans une solution rédox. La **Figure 1-10** montre un diagramme de zone. La frontière entre les deux zones correspond au cas $i_1/i_0 = 10^{12}$. Dans la zone blanche, la cinétique de transfert rédox n'est pas affectée par la présence de la SAM. Pour des NPs de diamètre > 10-20 nm, une chaîne alkyle comprenant moins de 25 carbones semble « transparente ». Pour des chaînes plus longues on entre dans la région orange où la vitesse de transfert rédox est ralentie.

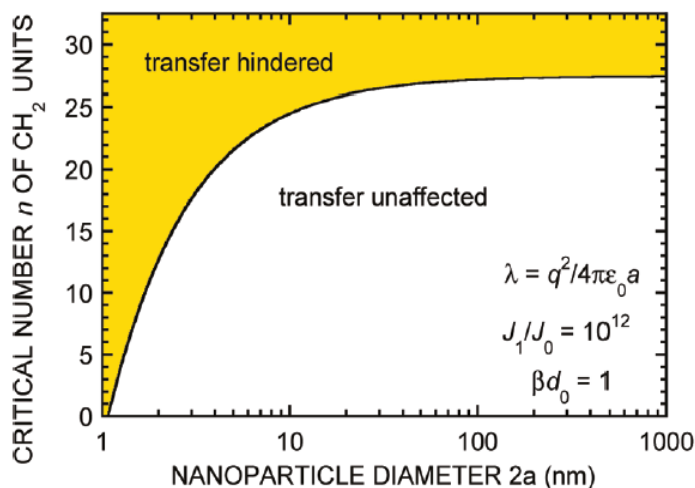


Figure 1-10 Diagramme de zone d'après la référence [64]. Dans la région blanche, l'électrode Au/SAM/NP se comporte comme une électrode nue (transfert redox rapide). Dans la région orange le transfert est ralenti. La frontière entre les deux régions donne le nombre critique de groupement méthyls pour observer cette transition. La courbe été calculée pour $i_1/i_0 = 10^{12}$.

Les conséquences de la théorie développée de la Ref. [52] sont très importantes. En effet, elle implique que chaque NP se comporte comme une nanoélectrode. Des études ont ainsi été effectuées dans le but d'obtenir des nanoélectrodes [65]. La **Figure 1-11A** présente le schéma de fabrication d'une nanoélectrode tunnel. Le principe repose sur l'immobilisation contrôlée de NPs par « collision » électrochimique sur une UME recouverte d'une barrière tunnel. Dans ce travail, l'UME est en platine et la barrière tunnel est une couche TiO_2 déposée par hydrolyse anodique (**Figure 1-11A**). La collision d'une nanoparticule de platine en solution avec la surface provoque une marche de courant (étape 2 de A). Les auteurs ont réussi à n'immobiliser qu'une seule NP (**Figure 1-11B**). Après transfert de l'UME avec sa NP dans une solution rédox ne contenant pas de NPs (étape 4 de A), les auteurs ont mesuré un CV en forme de sigmoïde. Le point intéressant de ce travail est que la valeur du courant de plateau, qui est régi par la diffusion sphérique des espèces rédox, correspond à celui d'une électrode de diamètre très voisin de celui de la NP.

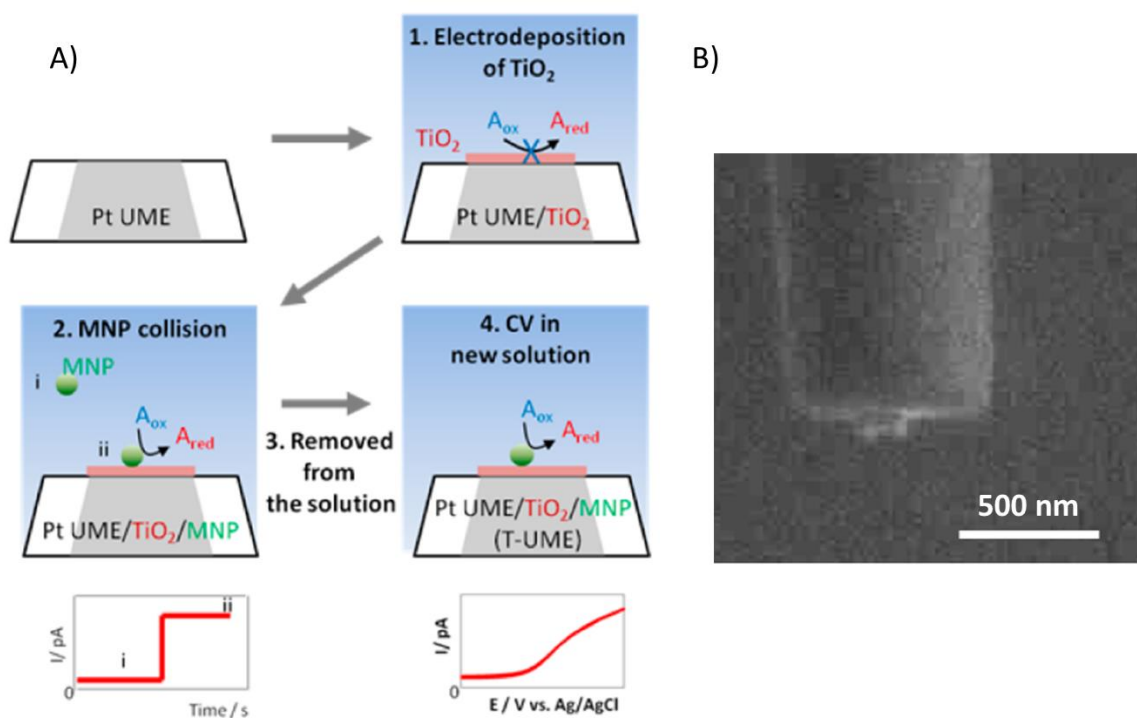


Figure 1-11 A) Schéma de la fabrication et de la caractérisation d'une UME tunnel de Pt (T-UME) sur une UMT Pt recouverte d'une couche de TiO_2 . B) Image MEB de la T-UME. D'après la Ref [65].

Les mêmes auteurs ont modélisé le comportement d'une jonction métal/isolant/NP unique (sur une UME) (cf **Figure 1-12A**) [66]. Ils ont établi un diagramme de zone (**Figure 1-12B**) représentant les transitions entre un régime de contrôle du courant par la jonction tunnel (T), le transfert électronique sur la NP (TE) et le transport de matière en solution (MT) [66]. Plusieurs paramètres comme l'épaisseur de la barrière (d), le diamètre de la NP, la constante k^0 et le coefficient de diffusion contrôlent le passage d'une zone à l'autre. Plusieurs diagrammes de zones 2D sont tracés dans la référence [66] pour différents jeux de paramètres. Le diagramme (**Figure 1-12B**) montre que plus la barrière tunnel s'épaissit (d) et plus le courant est dominé par la jonction tunnel. La taille de la NP conditionne principalement le passage d'un régime de transfert électronique lent vers un régime Nernstien à travers la cinétique de diffusion qui dépend de la taille de la NP. Ce diagramme, établit que pour une surtension de -250 mV, un k^0 de $0,04 \text{ cm.s}^{-1}$, un D de $7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, et une C^* de 10 mM, la jonction tunnel ne limite le courant qu'à partir d'une épaisseur de SAM de l'ordre de 1,4 nm, ce qui est en accord avec la Ref [64].

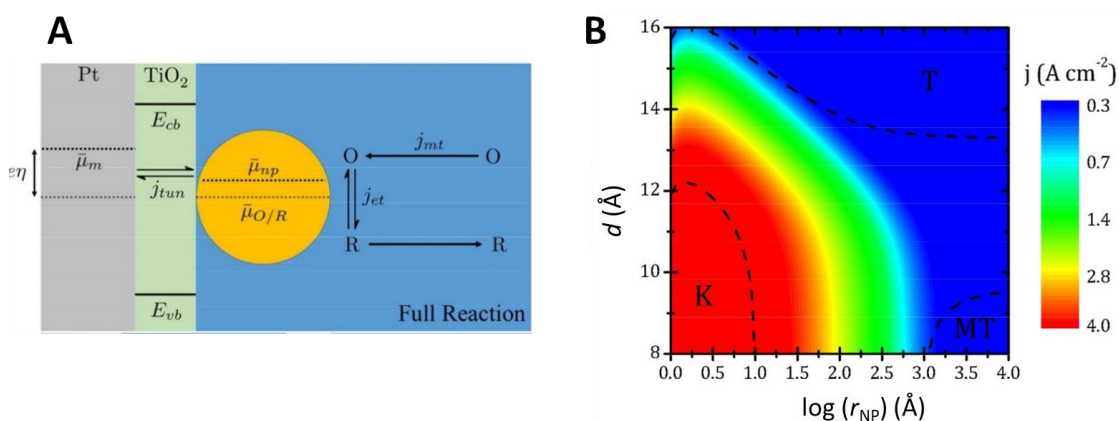


Figure 1-12. (A) Schéma des processus consécutifs d'une UME par effet tunnel (TUME). Aboutissant à la réduction de l'espèce redox en solution. Le premier consiste à un transfert électronique entre la sonde redox et la nanoparticule métallique et un transfert par effet tunnel entre la particule métallique et l'électrode. (B) Diagramme de zone déterminé à partir des variations des densités de courant au niveau d'une TUME qui dépend de l'épaisseur de la barrière tunnel et le rayon de la NP métallique. (A) et (B) proviennent de la référence [66].

1.3 Objectif de la these

Dans cette thèse, nous allons étudier en détail le transfert rédox sur une électrode d'or modifiée par une SAM de 11-amino-1-undecanthiol (AUT), dans les situations schématisées dans la Fig. 1-16. Le point important sera l'utilisation d'une sonde redox neutre (FcMeOH), pour s'affranchir des effets électrostatiques entre la SAM-AUT (qui peut être protonée) et la sonde rédox.

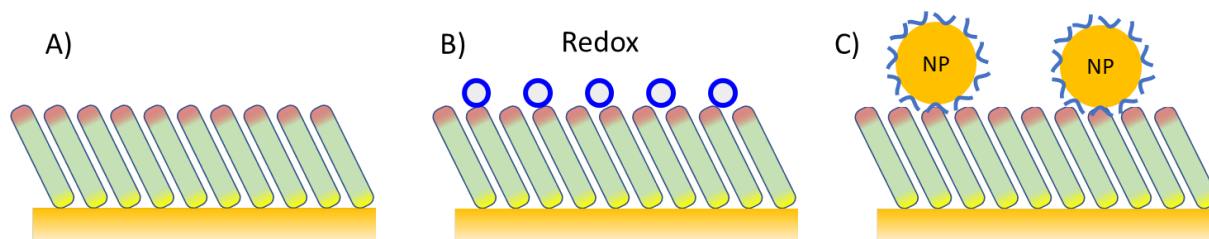


Figure 1-13 Schéma de la l'architecture des électrodes étudiées au cours de la thèse : A) Electrode d'or nue, A) Electrode d'or recouverte d'une SAM AUT, B) Electrode Au/SAM en présence d'un centre redox ou Electrode Au/SAM en présence de AuNPs

Dans le **Chapitre 3**, nous étudions en détail le transfert électrochimique sur la SAM-AUT nue (**Figure 1-13A**). On présentera des mesures de voltammétrie cyclique (CV) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ainsi que des simulations numériques afin de décrire la structure de la SAM à partir du ralentissement du transfert électronique.

Dans le **Chapitre 4**, nous réaliserons une SAM-AUT-rédox par adsorption de ferricyanures (**Figure 1-13B**). Le transfert électronique entre les ferricyanures et l'électrode d'or sera étudié en fonction des conditions opératoires (les citer : densité surfacique, force ionique, pH etc). On présentera des mesures de CV et leur simulation selon des modèles de la littérature. Nous étudierons brièvement la médiation du transfert électronique entre une sonde redox en solution et l'électrode à travers le centre redox adsorbé.

Enfin, dans le **Chapitre 5** sera consacré à l'influence de l'adsorption de NPs d'or sur le transfert électrochimique (**Figure 1-13C**). On présentera des mesures électrochimiques (CV et EIS), des observations au microscope électronique à balayage. On étudiera l'isotherme et la cinétique d'adsorption de nanoparticules d'or sur l'électrode Au/SAM-AUT. L'effet de la densité surfacique de NPs sur le transfert électronique entre la sonde redox en solution et l'électrode d'or sera discuté à partir de simulations numériques.

1.4 Références

1. Ulman A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem Rev.* 1996;96(4):1533-1554. doi:10.1021/cr9502357
2. Swalen JD, Allara DL, Andrade JD, et al. Molecular monolayers and films. *Langmuir.* 1987;3(6):932-950. doi:10.1021/la00078a011
3. Barfidokht A, Ciampi S, Luais E, Darwish N, Gooding J. Distance-Dependent Electron Transfer at Passivated Electrodes Decorated by Gold Nanoparticles. *Anal Chem.* 2013;85(2):1073-1080. doi:10.1021/ac3029486
4. Cosnier S. Biomolecule immobilization on electrode surfaces by entrapment or attachment to electrochemically polymerized films. A review. *Biosens Bioelectron.* 1999;14(5):443-456. doi:10.1016/S0956-5663(99)00024-X
5. Zhao J, Bradbury CR, Huclova S, Potapova I, Carrara M, Fermín DJ. Nanoparticle-Mediated Electron Transfer Across Ultrathin Self-Assembled Films. *J Phys Chem B.* 2005;109(48):22985-22994. doi:10.1021/jp054127s
6. Mandler D, Kraus-Ophir S. Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing. *J Solid State Electrochem.* 2011;15(7-8):1535-1558. doi:10.1007/s10008-011-1493-6

7. Decréau RA, Collman JP, Hosseini A. Electrochemical applications. How click chemistry brought biomimetic models to the next level: electrocatalysis under controlled rate of electron transfer. *Chem Soc Rev.* 2010;39(4):1291. doi:10.1039/b901972n
8. Johnson RW, Hultqvist A, Bent SF. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Mater Today.* 2014;17(5):236-246. doi:10.1016/j.mattod.2014.04.026
9. Roberts GG. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. *Adv Phys.* 1985;34(4):475-512. doi:10.1080/00018738500101801
10. Sagiv J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J Am Chem Soc.* 1980;102(1):92-98. doi:10.1021/ja00521a016
11. Wasserman SR, Tao YT, Whitesides GM. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir.* 1989;5(4):1074-1087. doi:10.1021/la00088a035
12. Brandriss S, Margel S. Synthesis and characterization of self-assembled hydrophobic monolayer coatings on silica colloids. *Langmuir.* 1993;9(5):1232-1240. doi:10.1021/la00029a014
13. McGovern ME, Kallury KMR, Thompson M. Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane. *Langmuir.* 1994;10(10):3607-3614. doi:10.1021/la00022a038
14. Silberzan P, Leger L, Ausserre D, Benattar JJ. Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir.* 1991;7(8):1647-1651. doi:10.1021/la00056a017
15. Pinson J, Podvorica F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem Soc Rev.* 2005;34(5):429. doi:10.1039/b406228k
16. Adenier A, Bernard M-C, Chehimi MM, et al. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J Am Chem Soc.* 2001;123(19):4541-4549. doi:10.1021/ja003276f
17. de Villeneuve CH, Pinson J, Bernard MC, Allongue P. Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111). *J Phys Chem B.* 1997;101(14):2415-2420. doi:10.1021/jp962581d
18. Allongue P, Delamar M, Desbat B, et al. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J Am Chem Soc.* 1997;119(1):201-207. doi:10.1021/ja963354s
19. Bahr JL, Yang J, Kosynkin D V., Bronikowski MJ, Smalley RE, Tour JM. Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *J Am Chem Soc.* 2001;123(27):6536-6542. doi:10.1021/ja010462s
20. Gooding JJ. Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes. *Electroanalysis.* 2008;20(6):573-582. doi:10.1002/elan.200704124
21. Allongue P, Henry de Villeneuve C, Cherouvrier G, Cortès R, Bernard M-C. Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. *J Electroanal Chem.* 2003;550-551:161-174. doi:10.1016/S0022-0728(03)00076-7
22. Combellas C, Kanoufi F, Pinson J, Podvorica FI. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of

a Monolayer on Metals. *J Am Chem Soc.* 2008;130(27):8576-8577. doi:10.1021/ja8018912

23. Schreiber F, Eberhardt A, Leung TYB, et al. Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au(111). *Phys Rev B.* 1998;57(19):12476-12481. doi:10.1103/PhysRevB.57.12476
24. Allara DL, Nuzzo RG. Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface. *Langmuir.* 1985;1(1):45-52. doi:10.1021/la00061a007
25. Allara DL, Nuzzo RG. Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface. *Langmuir.* 1985;1(1):52-66. doi:10.1021/la00061a008
26. Schlotter NE, Porter MD, Bright TB, Allara DL. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. *Chem Phys Lett.* 1986;132(1):93-98. doi:10.1016/0009-2614(86)80702-3
27. Schlenoff JB, Li M, Ly H. Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers. *J Am Chem Soc.* 1995;117(50):12528-12536. doi:10.1021/ja00155a016
28. Yan X, Tang J, Tanner D, Ulstrup J, Xiao X. Direct Electrochemical Enzyme Electron Transfer on Electrodes Modified by Self-Assembled Molecular Monolayers. *Catalysts.* 2020;10(12):1458. doi:10.3390/catal10121458
29. Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog Surf Sci.* 2000;65(5-8):151-257. doi:10.1016/S0079-6816(00)00024-1
30. Bradbury CR, Zhao J, Fermín DJ. Distance-Independent Charge-Transfer Resistance at Gold Electrodes Modified by Thiol Monolayers and Metal Nanoparticles. *J Phys Chem C.* 2008;112(27):10153-10160. doi:10.1021/jp710165d
31. Brett CMA, Kresak S, Hianik T, Oliveira Brett AM. Studies on Self-Assembled Alkanethiol Monolayers Formed at Applied Potential on Polycrystalline Gold Electrodes. *Electroanalysis.* 2003;15(5-6):557-565. doi:10.1002/elan.200390069
32. Sahli R, Fave C, Raouafi N, Boujlel K, Schöllhorn B, Limoges B. Switching On/Off the Chemisorption of Thioctic-Based Self-Assembled Monolayers on Gold by Applying a Moderate Cathodic/Anodic Potential. *Langmuir.* 2013;29(17):5360-5368. doi:10.1021/la401117u
33. Capitao D, Limoges B, Fave C, Schöllhorn B. On the decisive role of the sulfur-based anchoring group in the electro-assisted formation of self-assembled monolayers on gold. *Electrochim Acta.* 2017;257:165-171. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.163
34. Bain CD, Troughton EB, Tao YT, Evall J, Whitesides GM, Nuzzo RG. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J Am Chem Soc.* 1989;111(1):321-335. doi:10.1021/ja00183a049
35. Chidsey CED, Liu G, Rowntree P, Scoles G. Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction. *J Chem Phys.* 1989;91(7):4421-4423. doi:10.1063/1.456776
36. Alves CA, Smith EL, Porter MD. Atomic scale imaging of alkanethiolate monolayers at gold surfaces with atomic force microscopy. *J Am Chem Soc.* 1992;114(4):1222-1227. doi:10.1021/ja00030a015

37. Schonenberger C, Sondag-Huethorst JAM, Jorritsma J, Fokkink LGJ. What Are the “Holes” in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold? *Langmuir*. 1994;10:611-614. doi:10.1021/la00015a001
38. Beulen MWJ, Kastenbergh MI, van Veggel FCJM, Reinhoudt DN. Electrochemical Stability of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir*. 1998;14(26):7463-7467. doi:10.1021/la981031z
39. Imabayashi S, Hobara D, Kakiuchi T, Knoll W. Selective Replacement of Adsorbed Alkanethiols in Phase-Separated Binary Self-Assembled Monolayers by Electrochemical Partial Desorption. *Langmuir*. 1997;13(17):4502-4504. doi:10.1021/la970447u
40. Vericat C, Andreasen G, Vela ME, Martin H, Salvarezza RC. Following transformation in self-assembled alkanethiol monolayers on Au(111) by in situ scanning tunneling microscopy. *J Chem Phys*. 2001;115(14):6672-6678. doi:10.1063/1.1403000
41. González-Granados Z, Sánchez-Obrero G, Madueño R, Sevilla JM, Blázquez M, Pineda T. Formation of Mixed Monolayers from 11-Mercaptoundecanoic Acid and Octanethiol on Au(111) Single Crystal Electrode under Electrochemical Control. *J Phys Chem C*. 2013;117(46):24307-24316. doi:10.1021/jp406229f
42. Hamelin A. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces. *J Electroanal Chem*. 1996;407(1-2):1-11. doi:10.1016/0022-0728(95)04499-X
43. Akkerman HB, Naber RCG, Jongbloed B, et al. Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Proc Natl Acad Sci*. 2007;104(27):11161-11166. doi:10.1073/pnas.0701472104
44. Campiña JM, Martins A, Silva F. Selective permeation of a liquidlike self-assembled monolayer of 11-amino-1-undecanethiol on polycrystalline gold by highly charged electroactive probes. *J Phys Chem C*. 2007;111(14):5351-5362. doi:10.1021/jp0662146
45. Holmlin RE, Haag R, Chabinyc ML, et al. Electron transport through thin organic films in metal-insulator-metal junctions based on self-assembled monolayers. *J Am Chem Soc*. 2001;123(21):5075-5085. doi:10.1021/ja004055c
46. Wold DJ, Frisbie CD. Formation of a Metal-Molecule-Metal Junction by Contacting an Alkanethiol Self-Assembled Monolayer with Formation of Metal-Molecule-Metal Tunnel Junctions : Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip University of Mi. *J Am Chem Soc*. 2000;(i):2970-2971.
47. Xu B, Tao NJ. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions. *Science (80-)*. 2003;301(5637):1221-1223. doi:10.1126/science.1087481
48. Chen F, Li X, Hihath J, Huang Z, Tao N. Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: Comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules. *J Am Chem Soc*. 2006;128(49):15874-15881. doi:10.1021/ja065864k
49. Wold DJ, Frisbie CD. Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *J Am Chem Soc*. 2001;123(23):5549-5556. doi:10.1021/ja0101532
50. Bard AJ, Faulkner LL. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. In: Vol 2. Elsevier; 2012. doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9

51. Adams DM, Brus L, Chidsey CED, et al. Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status. *J Phys Chem B*. 2003;107(28):6668-6697. doi:10.1021/jp0268462
52. Amatore C, Savéant JM, Tessier D. Charge transfer at partially blocked surfaces. A model for the case of microscopic active and inactive sites. *J Electroanal Chem*. 1983;147(1-2):39-51. doi:10.1016/S0022-0728(83)80055-2
53. Finklea HO, Snider DA, Fedyk J, Sabatani E, Gafni Y, Rubinstein I. Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. *Langmuir*. 1993;9(12):3660-3667. doi:10.1021/la00036a050
54. Pebay C, Sella C, Thouin L, Amatore C. Mass Transport at Infinite Regular Arrays of Microband Electrodes Submitted to Natural Convection: Theory and Experiments. *Anal Chem*. 2013;85(24):12062-12069. doi:10.1021/ac403159j
55. Szunerits S, Tam JM, Thouin L, Amatore C, Walt DR. Spatially Resolved Electrochemiluminescence on an Array of Electrode Tips. *Anal Chem*. 2003;75(17):4382-4388. doi:10.1021/ac034370s
56. Sliusarenko O, Oleinick A, Svir I, Amatore C. Development and Validation of an Analytical Model for Predicting Chronoamperometric Responses of Random Arrays of Micro- and Nanodisk Electrodes. *ChemElectroChem*. 2015;2(9):1279-1291. doi:10.1002/celc.201500222
57. Belding SR, Dickinson EJJ, Compton RG. Diffusional Cyclic Voltammetry at Electrodes Modified with Random Distributions of Electrocatalytic Nanoparticles: Theory. *J Phys Chem C*. 2009;113(25):11149-11156. doi:10.1021/jp901664p
58. Davies TJ, Compton RG. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory. *J Electroanal Chem*. 2005;585(1):63-82. doi:10.1016/j.jelechem.2005.07.022
59. Oleinick A, Sliusarenko O, Svir I, Amatore C. Editors' Choice—Review—Nanostructured Electrodes as Random Arrays of Active Sites: Modeling and Theoretical Characterization. *J Electrochem Soc*. 2020;167(1):013530. doi:10.1149/2.0302001JES
60. Hyde ME, Compton RG. A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth. *J Electroanal Chem*. 2003;549(SUPPL.):1-12. doi:10.1016/S0022-0728(03)00250-X
61. Pireddu G, Svir I, Amatore C, Oleinick A. Modelling diffusion at random arrays of electrodes: Revisiting the Voronoi tessellation concept. *Electrochim Acta*. 2021;365:137338. doi:10.1016/j.electacta.2020.137338
62. Lyons MEG. The Mechanism of Mediated Electron Transfer at Redox Active Surfaces. *Electroanalysis*. 2015;27(4):992-1009. doi:10.1002/elan.201400640
63. Newton MD, Smalley JF. Interfacial bridge-mediated electron transfer: mechanistic analysis based on electrochemical kinetics and theoretical modelling. *Phys Chem Chem Phys*. 2007;9(5):555-572. doi:10.1039/B611448B
64. Chazalviel J-N, Allongue P. On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer. *J Am Chem Soc*. 2011;133(4):762-764. doi:10.1021/ja109295x
65. Kim J, Kim BK, Cho SK, Bard AJ. Tunneling ultramicroelectrode: Nanoelectrodes and nanoparticle collisions. *J Am Chem Soc*. 2014;136(23):8173-8176. doi:10.1021/ja503314u

66. Hill CM, Kim J, Bard AJ. Electrochemistry at a Metal Nanoparticle on a Tunneling Film: A Steady-State Model of Current Densities at a Tunneling Ultramicroelectrode. *J Am Chem Soc.* 2015;137(35):11321-11326. doi:10.1021/jacs.5b04519

2 CHAPITRE 2

Partie expérimentale et théorique

2.1 Produits chimiques

Le ferrocène-méthanol (FcMeOH, 97%, CAS : 1273-86-5), le ruthénium hexamine chloride ($\text{Cl}_3\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$, 98%, CAS : 14282-91-8), le potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate ($\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,95\%$, CAS :), le 11-amino-1-undecanethiol (AUT, 97%, CAS : 143339-58-6), le perchlorate de sodium (NaClO_4 , $\geq 98\%$, CAS : 7791-07-3), l'hydroxyde de sodium (NaOH , $\geq 98\%$, CAS : 1310-73-2) et l'acide perchlorique (HClO_4 , 70%, CAS : 7601-90-3) sont des produits Sigma-Aldrich®.

Le potassium hexacyanoferrate (III) ($\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, $\geq 99\%$, CAS : 13746-66-2) et le citrate de sodium tribasique dihydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,5\%$, CAS : 6132-04-3) sont des produits Fluka®.

Le chlorure de potassium (KCl, CAS : 7447-40-7) et le fluorure de sodium (NaF, CAS : 7681-49-4) sont des produits Merk®.

Les solutions d'acide hydrofluorique RS (HF , 37%, CAS : 7647-01-0), d'acide sulfurique RS (H_2SO_4 , 96%, CAS : 7664-93-9), de peroxyde d'hydrogène RS (H_2O_2 , 30%, CAS : 7722-84-1), d'acide hydrochlorique RS (HCl , 37%, CAS : 7647-01-0) et d'éthanol absolue anhydre RS (EtOH , $\geq 99,9\%$, CAS : 64-17-5) sont des produits Carlo Erba®.

L'eau ultrapure est produite par une fontaine MilliQ® et présente une résistivité de 18.2 M Ω .cm.

2.2 Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or

Les NPs d'or ont été synthétisées dans le groupe du Pr. Gooding (Université de New South Wales, Sydney) et nous ont été gracieusement données. Les NPs sont synthétisées suivant la méthode de Turkevich-Frens [1]. La solution mère de NP est stockée dans un flacon en verre et conservée à 4°C à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur. A la fin de la synthèse la solution mère contient environ 2 mM de trisodium citrate. Le citrate est à la fois l'agent réducteur et le stabilisant. La taille des NPs a été mesurée au TEM (**Figure 2-1A**). Une goutte de la solution colloïdale est déposée et séchée sur une grille de cuivre. Une centaine de AuNPs ont été observées. Leur forme est sphérique. Le diamètre de 100 NPs a été mesuré grâce au logiciel ImageJ et la distribution de ces diamètres est tracée sur la **Figure 2-1B**. Un ajustement d'une gaussienne (courbe rouge) sur l'histogramme permet de déterminer un diamètre moyen de $19,07 \pm 0,32$ nm (la barre d'erreur correspond à la déviation standard).

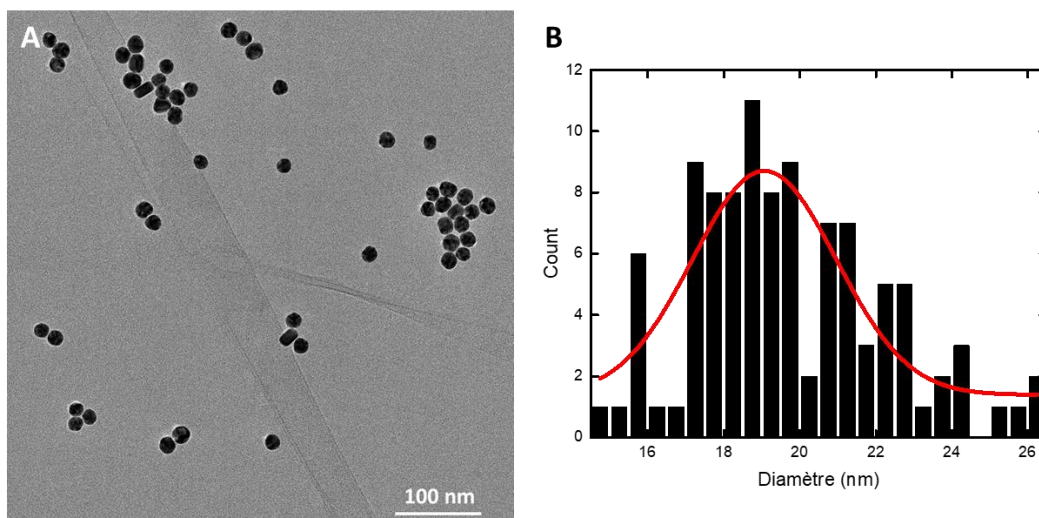


Figure 2-1 (A) Image TEM des AuNPs déposées sur une grille de cuivre. (B) Distribution de diamètre obtenu par analyse des images TEM ($n = 100$ NP). La courbe rouge est une Gaussienne ajustée sur l'histogramme. Le centre et la largeur de la Gaussienne sont respectivement 19,07 et 0,32 nm.

La **Figure 2-2** montre un spectre UV-visible de la solution colloïdale. Le pic d'adsorption centré à 520 nm est caractéristique de la résonance plasmon de AuNPs ayant un diamètre de 20 - 80 nm [2].

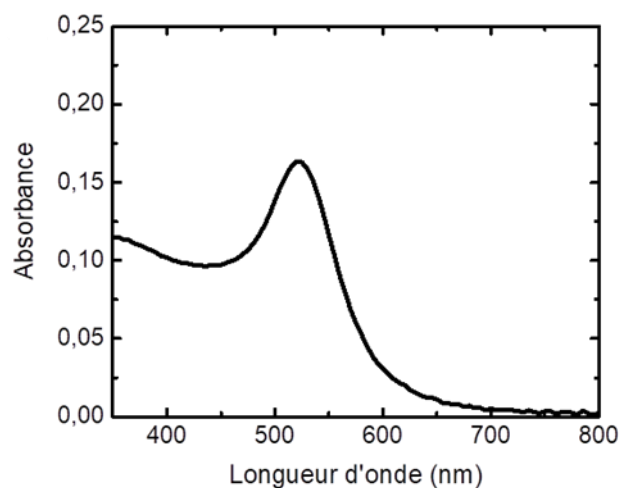


Figure 2-2. Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de AuNPs après une dilution par un facteur 10. Le trajet optique est égal à 1 cm.

La concentration de AuNPs dans la solution est obtenue à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C \quad \text{Eq. 2-1}$$

Où A , ϵ , l et C représentent respectivement l'absorbance, le coefficient d'extinction, la longueur de la cuve et la concentration de la solution. Pour des AuNPs de 20 nm de diamètre, le coefficient d'extinction à une longueur d'onde de 506 nm est de $8,78 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [3]. La concentration de la solution colloïdale vaut 1,6 nM.

2.3 Caractérisations électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat Autolab PGSTAT128N équipé d'un générateur de rampe linéaire et d'un module d'impédance FRA. Une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre sert de contre électrode. Une électrode Ag/AgCl 3M (« leakless », eDAQ) sert d'électrode de référence. Enfin, l'électrode d'or est utilisée comme électrode de travail. Afin de pouvoir introduire les macro-électrodes d'or dans la chambre du MEB, une découpe de l'électrode commerciale a été réalisée. Un système de visserie fabriqué au laboratoire permet de dévisser l'extrémité de l'électrode comme indiqué sur la photo en **Figure 2-3**.

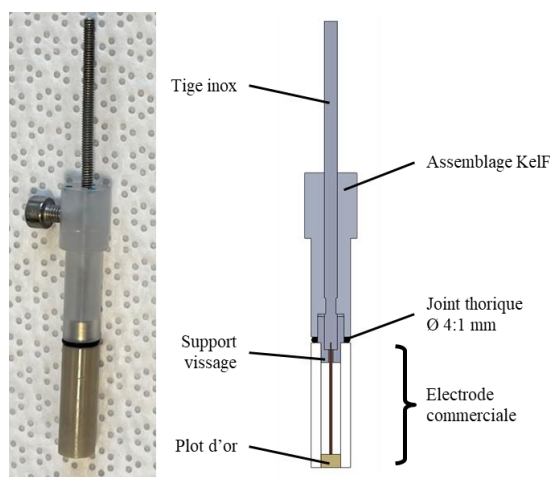


Figure 2-3 Image et schéma de l'électrode d'or

Les électrodes de références sont stockées dans une solution de KCl saturée entre chaque utilisation. Elles sont vérifiées régulièrement. La cellule électrochimique est un cylindre de verre fermé hermétiquement par un capuchon en Téflon fabriqué sur mesure. La cellule électrochimique est lavée aux piranhas (50/50 H_2SO_4 et H_2O_2) puis rincée abondamment à l'eau Milli Q entre chaque expérience. Des trous dans le bouchon permettent d'insérer les électrodes et un tuyau d'arrivée d'Ar pour le dégazage. Une photo de la cellule électrochimique est montrée en **Figure 2-4**. L'électrolyte est dégazé avec de l'argon afin de retirer l'oxygène.



Figure 2-4 Photographies (vue de haut et de côté) de la cellule électrochimique. Le bocal contient entre 10 et 20 mL de solution. Un bouchon support permet de maintenir les électrodes de travail et de référence

et la contre électrode immergées dans la solution. Un trou est présent pour insérer un tuyau pour l'entrée d'argon.

2.4 Préparation de la surface d'or

2.4.1 Polissage mécanique

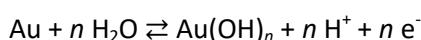
La première étape vise à obtenir une surface brillante et sans rayure (poli optique). L'électrode est successivement polie avec de la pâte diamantée (6 et 3 μm) et de la poudre d'alumine Al_2O_3 (1 et 0,3 μm). Entre chaque étape de polissage, l'électrode est rincée à l'eau MilliQ puis elle est immergée dans un bécher contenant un mélange (50/50) H_2O / éthanol absolu (EtOH RS) placé dans un bain à ultrasons pour 1 min.

La seconde étape vise à retirer toutes les particules de polissage, à la fois sur la surface d'or, et sur la gaine de PEEK. Cette étape consiste à effectuer un nettoyage mécanique en passant la surface de l'électrode sur un tapis de polissage à poils fins et souples.

La dernière étape vise à éliminer toutes les contaminations résiduelles de la surface d'or : on oxyde électrochimiquement la surface de l'or dans une solution d'acide perchlorique (HClO_4 1M) en appliquant un potentiel de 3,2 V pendant 30 s. La couche d'oxyde est ensuite dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl 10%) pendant 30 s. L'électrode est soigneusement rincée à l'eau MilliQ. Le cycle est effectué 2 fois.

2.4.2 Conditionnement électrochimique des électrodes et détermination de leur surface

La **Figure 2-5A** montre les cinq premiers CVs d'une électrode d'or nue dans une solution 0,1 M H_2SO_4 . Le courant mesuré pour les potentiels supérieurs à 1,55 V correspond à l'oxydation de l'eau ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$). Pour les potentiels inférieurs à -0,3 V, le courant correspond à la réduction des protons ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). L'observation importante dans la **Figure 2-5A** est l'évolution progressive des pics anodiques A1 (entre 1,0 et 1,5 V) qui correspondent à l'oxydation des premières couches atomiques d'or et du pic cathodique C1 centré à 0,8 V qui correspond à la réduction de la couche d'oxyde d'or dont la réaction s'écrit :



avec le nombre d'électrons échangés, n , (**Tableau 2-1**). Chaque pic composant le massif A1 correspond à l'oxydation d'une orientation cristalline [4, 5, 6, 7, 8]. L'intensité relative des pics A1 peut varier d'une électrode à l'autre. L'évolution de l'intensité de ces pics au fur et à mesure des balayages suggère une restructuration progressive de la surface d'or. Pour la majorité des électrodes, la structure de surface est stabilisée après cinq balayages car le CV n'évolue plus de manière significative.

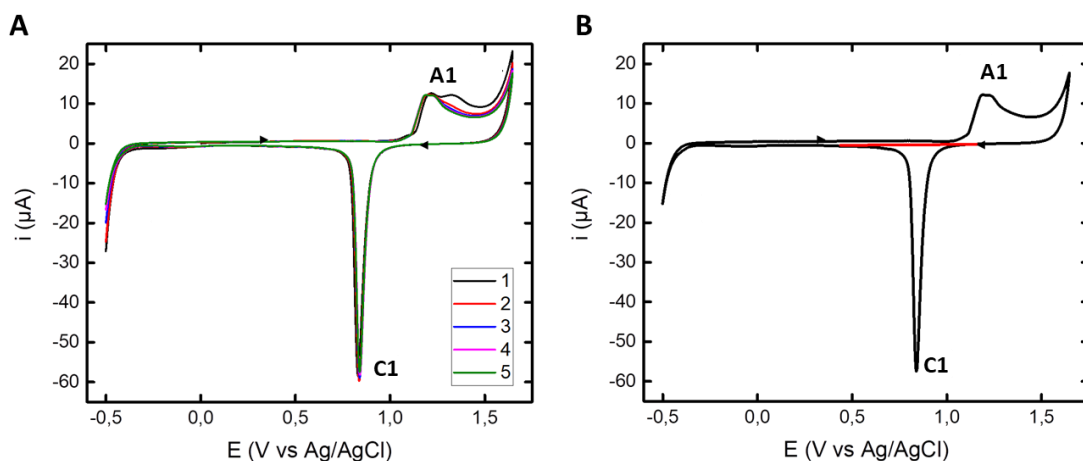


Figure 2-5 (A) Cinq premiers CVs enregistrés à 50 mV.s^{-1} avec une électrode d'or nu de 3 mm de diamètre plongée dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sous une atmosphère inerte d'Ar. (B) Cinquième CV montré **Figure 2-5A**. Ce CV correspond à une électrode conditionnée électrochimiquement. L'intégration de la charge sous le pic C1 (la ligne de base est tracée en rouge) est utilisée pour déterminer la charge Q_{ox} qui servira par la suite à déterminer le coefficient de rugosité.

La **Figure 2-5B** montre le 5^{ème} CV de la **Figure 2-5A**. Ce CV est typique d'une électrode d'or polycristalline après conditionnement électrochimique. Pour une même électrode il peut être obtenu après chaque cycle de nettoyage (polissage mécanique, anodisation/dissolution, cf. section 2.4.1) ce qui permet d'améliorer la reproductibilité des résultats. Il est à noter que l'aire du pic C1 atteint une valeur maximale qui est indépendante de la borne anodique du CV si le potentiel dépasse légèrement 1,6 V. A partir du pic C1 il est possible de déterminer la charge Q_{ox} correspondant à la réduction de la couche d'oxyde d'or et *in fine* déterminer la surface d'or exposée à la solution communément appelée surface « ECSA » (Electrochemical Surface Area). La surface ECSA (S_{ECSA}) est calculée à partir de l'équation :

$$S_{ECSA} = \frac{Q_{ox}}{Q_0} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Où Q_0 est la charge correspondant à la réduction d'une couche d'oxyde anodique sur une électrode d'or parfaitement plane. La rugosité de l'électrode (RF) est définie comme :

$$RF = \frac{S_{ECSA}}{S_{geo}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

Où S_{geo} est la surface géométrique de l'électrode ($S_{geo} = \pi(0,15)^2 = 0,0707 \text{ cm}^2$). La charge du pic C1 mesurée dans la **Figure 2-5B** est $Q_{ox} = 923 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$. Dans le cas des électrodes polycristallines, la valeur de Q_0 n'est pas précisément définie car la proportion des différentes orientations cristallines varie d'une électrode à l'autre. Le **Tableau 2-1** récapitule pour les orientations cristallines les plus stables (111), (100) et (110), la charge correspondante à la réduction de l'or oxydé, la stœchiométrie de la réaction redox et les densités d'atomes à la surface. La valeur de Q_0 varie entre 370 et $456 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$ soit d'environ 20%. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons une valeur moyenne $Q_0 = 410 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$ pour une électrode polycristalline [8]. Le coefficient de rugosité obtenu en utilisant cette valeur de Q_0 est $RF = 2,2$. Le RF moyen vaut $2,2 \pm 0,2$ pour nos quatre électrodes d'or. Cette valeur est comparable à ce que l'on retrouve dans la littérature pour une électrode d'or polycristalline ayant subi un polissage mécanique et un conditionnement électrochimique [5, 9].

Tableau 2-1. Charge associée à la réduction de la couche d'oxyde anodique d'or en fonction de l'orientation cristalline de l'électrode.

Orientation	$Q_o (\mu\text{C.cm}^{-2})$	n	$d_{\text{Au}} (\times 10^{15} \text{ atome.cm}^{-2})$	Réf.
(111)	411 / 427	1,85	1,50	8, 10
(100)	370	1,90	1,30	8
(110)	456	1,70	1,84	8
Electrode polycristalline	450 / 380			9
	400 / 482			11, 12

2.4.3 Caractérisation de la capacité des électrodes d'or nue

La **Figure 2-6** montre un agrandissement du 5^{ème} CV centré sur la partie capacitive. On y distingue deux paires de vagues anodique/cathodique. Les vagues A2 et C2 (respectivement centrées vers 0,1 et 0,0 V) et les vagues A3 et C3 (respectivement centrées vers 0,5 et 0,4V).

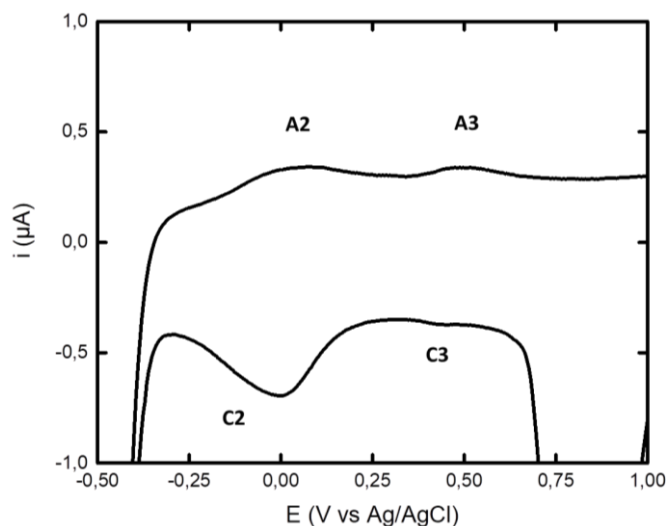


Figure 2-6 Zoom sur la partie capacitive du CV enregistré avec une électrode d'or après conditionnement électrochimique. Le CV est mesuré dans 0,1 M H_2SO_4 à 50 mV.s^{-1} sans O_2 .

L'existence de deux paires de pics distincts est expliquée par l'adsorption électrostatique de sulfates. Le potentiel de charge nulle (PZC) de l'or varie entre les orientations cristallines, comme indiqué dans **Tableau 2-2** [13]. Les pics A2/C2 et A3/C3 pourraient donc correspondre à l'adsorption des sulfates sur respectivement les facettes (110) et (111). Ce phénomène a également été observé dans la littérature [5, 14].

Tableau 2-2. PZC de l'or pour différentes orientations cristallines [13].

Orientation	$E_{\text{PZC}} (\text{V vs Ag/AgCl})$
(110)	0,00
(100)	0,15

Les électrodes sont également caractérisées par spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) à un potentiel fixe avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude 10 mV et pour des fréquences entre 10 kHz et 0,1 Hz. La **Figure 2-7** montre le diagramme de Bode (module en noir et phase en rouge) d'une électrode d'or nue dans une solution concentrée à 0,1 M H_2SO_4 (sans O_2) au potentiel de 0,3 V, c'est-à-dire entre les deux paires de pics d'adsorption. On remarque dans le diagramme de Bode expérimental que le module décroît avec des fréquences croissantes et tend vers un plateau pour les fréquences supérieures à 1 kHz. En revanche la phase est constante (-80°) en dessous de 100 Hz et augmente lorsque la fréquence augmente. Aux hautes fréquences, la phase tend vers -10° . La fréquence de coupure se trouve aux environs de 1 kHz.

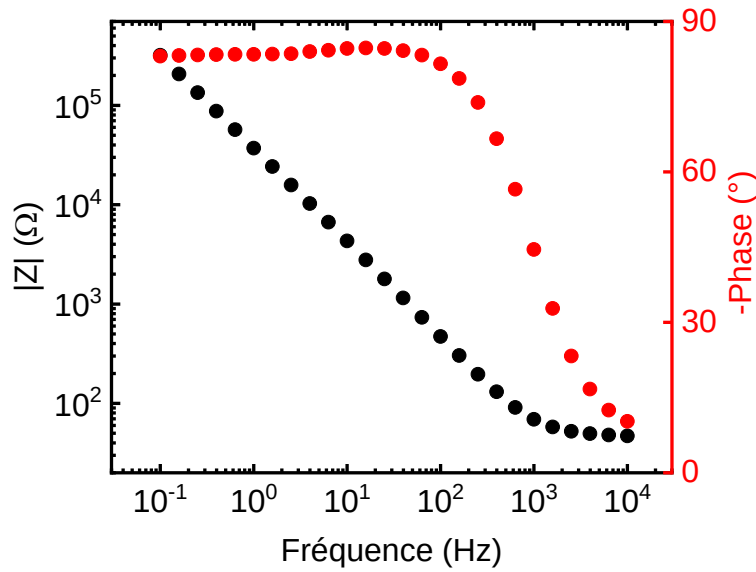


Figure 2-7 Diagramme de Bode d'une électrode d'or nue dans une solution 0,1 M H_2SO_4 sans O_2 à un potentiel moyen de 0,3 V vs Ag/AgCl avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude.

Le diagramme de Bode expérimental peut être assimilé à la réponse en fréquence d'un circuit R_sC qui représente une capacité interfaciale en série avec une résistance. Le module de l'impédance s'écrit :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Où Z' et Z'' sont respectivement les partie réelle et imaginaire. En soustrayant la résistance série R_s qui est la résistance de la solution à la partie réelle ($Z'_{\text{corr}} = Z' - R_s$), le module devient :

$$|Z|_{\text{corr}} = \sqrt{Z'_{\text{corr}}^2 + Z''^2} \quad \text{Eq. 2-5}$$

La capacité interfaciale est déterminée selon la relation suivante :

$$|Z| = \frac{1}{C\omega} \quad \text{Eq. 2-6}$$

La **Figure 2-8** Montre la capacité interfaciale de l'électrode nue obtenue à partir de la **Figure 2-7** et des Eq. 2-4 et Eq. 2-5. Nous remarquons que la capacité interfaciale augmente lorsque la fréquence appliquée diminue. Elle varie généralement entre 15 et 30 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ pour des fréquences inférieures à 1 kHz. Cette dispersion en fréquence s'explique par une inhomogénéité de la surface causée par la rugosité [15].

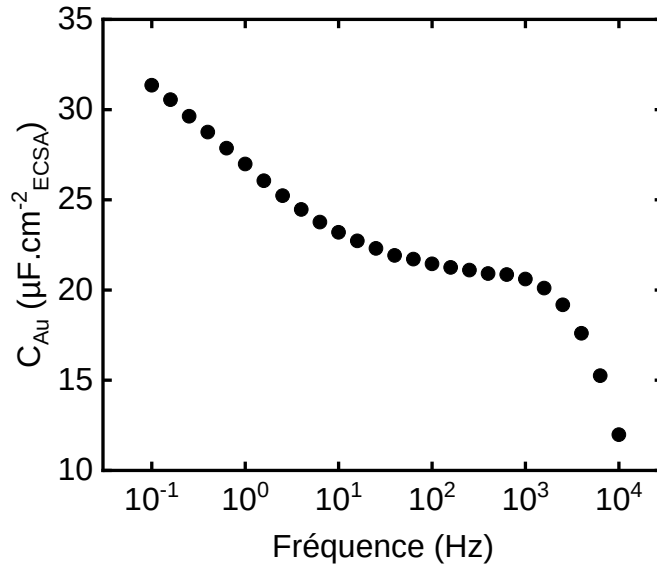


Figure 2-8 Variations de la capacité interfaciale avec la fréquence pour une électrode Au dans une solution de H₂SO₄ à 0.1 M sans O₂ à un potentiel moyen de 0,3 V vs Ag/AgCl avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude.

La capacité pour une électrode Au représente la variation de charges accumulées dans la couche de Helmholtz. Il est possible de la calculer théoriquement avec la relation suivante :

$$C_H = \frac{\epsilon_{\text{eau}} \epsilon_0 S}{\delta} \quad \text{Eq. 2-7}$$

où ϵ_0 , ϵ_{eau} , S et δ représentent respectivement la permittivité du vide, la permittivité relative de la couche d'eau, la surface de l'électrode et l'épaisseur de la double couche d'eau. En utilisant une valeur de $\epsilon_r = 8$ (attention la première couche d'eau est soumise à un champ électrique de l'ordre du MV.m⁻¹ qui fait fortement varier la permittivité relative par rapport à sa valeur en solution, 78,5) et une épaisseur de 0,4 nm [16], nous calculons une capacité surfacique de 17,7 μF.cm⁻²

L'évolution de la capacité interfaciale en fonction du potentiel (de -0,4 jusqu'à 1,0 V) d'une électrode d'or dans une solution de H₂SO₄ 0,1 M sans O₂ est présentée sur la **Figure 2-9**. Cette capacité est obtenue suite à des mesures d'impédances avec une fenêtre de fréquences entre 1000 et 10 Hz et un balayage en potentiel de -0,4 jusqu'à 1,0 V avec un pas de 0,05 V. La capacité surfacique varie entre 15 et 25 μF.cm⁻²_{ECSA} sur la fenêtre de potentiel appliquée. Elle possède un premier maximum à 0,0 V puis un deuxième à 0,6 V. Ces pics sont centrés aux mêmes potentiels que les vagues anodiques A2 et A3 observées par voltammétrie (cf. **Figure 2-6**) ce qui corrobore l'hypothèse de l'adsorption des ions sulfates. Au-delà de 0,8 – 1,0 V la capacité chute. Cette diminution est causée par un début de l'oxydation de l'or.

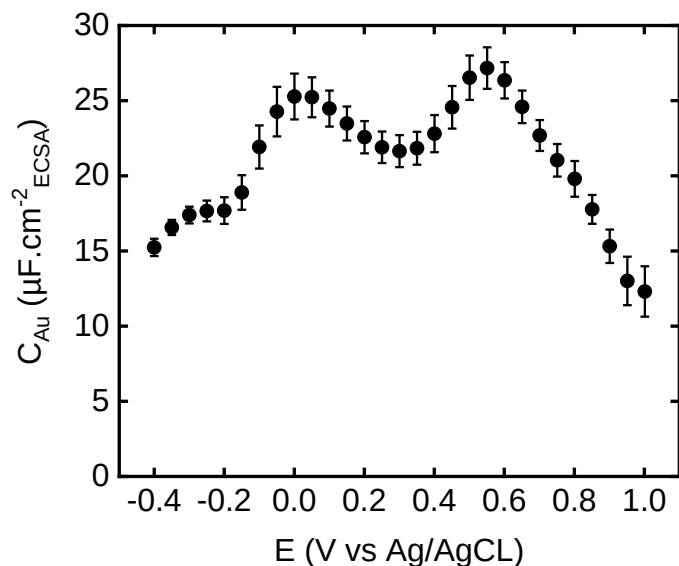


Figure 2-9 Capacité interfaciale d’une électrode poly-cristalline d’or en fonction du potentiel dans une solution de H_2SO_4 0,1 M sans O_2 . Les points représentent la valeur moyenne de la capacité obtenue à chaque potentiel pour des fréquences entre 1000 et 10 Hz et une perturbation sinusoïdale de 10 mV.

2.5 Préparation de la SAM

Une fois l’électrode nue caractérisée, elle est immergée dans une solution d’AUT 1 mM dans l’EtOH RS pendant 5 jours minimum à température ambiante (20- 25 °C), à l’air et à l’abri de la lumière directe. Au bout de 5 jours, l’électrode est extraite de la solution AUT et nettoyée dans un bécher d’EtOH RS puis dans un bécher d’eau MilliQ. Elle est ensuite stockée dans un bécher d’eau MilliQ.

Les électrodes Au/SAM obtenues sont ensuite caractérisées par mesures EIS. Afin d’éviter toute dégradation de la SAM, la fenêtre de potentiel appliquée au cours de la mesure est limitée à [0,1 ; 0,4 V]. La **Figure 2-10A** montre l’évolution du diagramme de Bode obtenu pour une électrode d’or dans une solution 0,1 M H_2SO_4 à 0,3 V avant et après 5 jours d’immersion dans une solution d’AUT. Les deux diagrammes de Bode de l’électrode Au/SAM présentent une forme très similaire. On remarque que le module $|Z|$ est plus grand d’un facteur 10 et que la phase décroît à plus haute fréquence en présence de la SAM. Les diagrammes de Bode mesurés avec une électrode Au/SAM présentent une forme similaire à tous les potentiels entre 0,1 et 0,4 V. La **Figure 2-10B** compare l’évolution de la capacité normalisée par la surface ECSA pour une électrode d’or nue et recouverte d’une SAM. On remarque que la capacité apparente a diminué passant d’environ $22 \pm 7 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ à $1,8 \pm 0,2 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$.

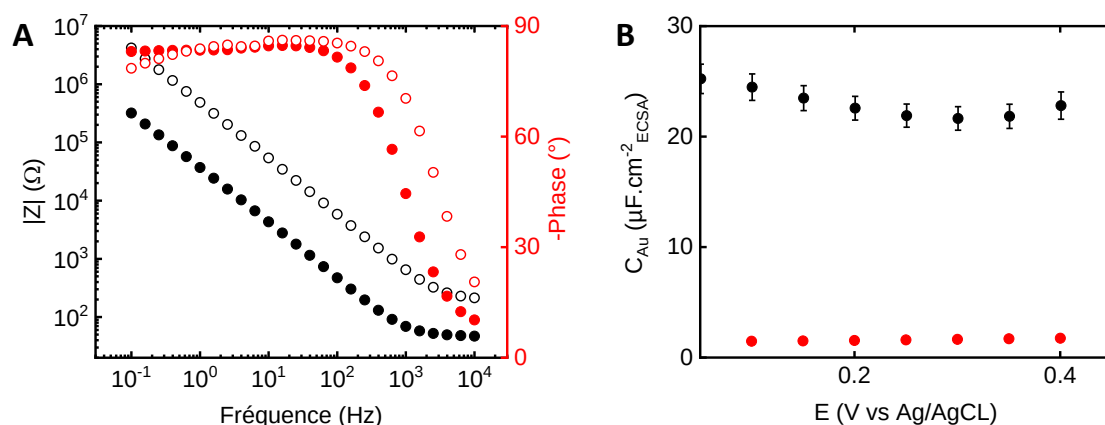


Figure 2-10 (A) Diagrammes de Bode d'une électrode d'or nue (ronds pleins) et après 5 jours d'immersion dans une solution d'AUT (ronds vides) mesurés au potentiel 0,3 V vs Ag/AgCl dans une solution 0,1 M H₂SO₄ sans O₂. (B) Evolution de la valeur de la capacité d'une électrode d'or avant (ronds noirs) et après 5 jours d'immersion dans une solution 1 mM d'AUT (ronds rouges).

2.6 Imagerie par microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage ont été acquises grâce à un MEB Itachi 4800 opérant à une tension d'accélération de 5 kV. Les électrons sont collectés par un détecteur d'électrons secondaires. Les électrodes sont vissées verticalement sur un support de manière à exposer le substrat d'or sous le canon à électrons comme montré **Figure 2-11**. Les images sont ensuite analysées pour déterminer le nombre de particules par unité de surface.



Figure 2-11 Photographie du support de l'électrode pour l'observation de la surface d'or au MEB

2.7 Modélisation par élément fini sous COMSOL Multiphysics®

Un logiciel de simulation numérique par éléments finis, COMSOL Multiphysics® (v5.5), est utilisé pour décrire la géométrie du problème et résoudre les équations de diffusion avec les conditions aux limites appropriées. Pour le CV et l'EIS, un solveur dans le domaine respectivement temporel et fréquentiel est utilisé. Pour les simulations 1D un seul segment est utilisé pour représenter le domaine de diffusion des espèces oxydées et réduites. Pour le modèle de trou une simulation 2D avec symétrie axiale est utilisée. La géométrie du modèle est présentée sur la **Figure 2-12**. L'attribution des différentes frontières ainsi que leur

condition aux limites associées sont données pour l'EIS et la CV dans respectivement le **Tableau 2-3** et le **Tableau 2-4**.

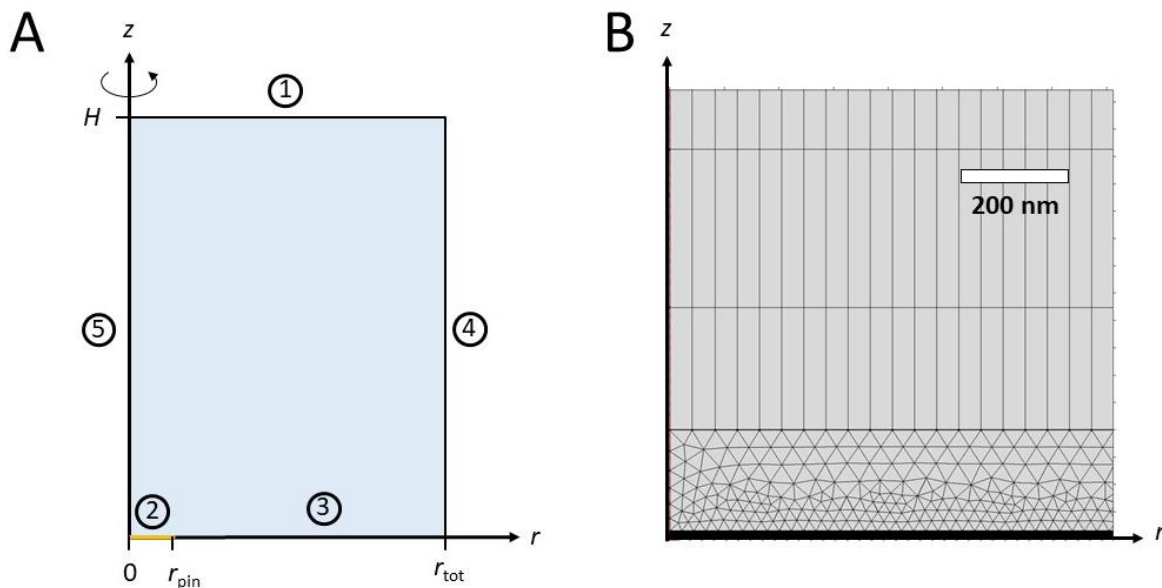


Figure 2-12 (A) Géométrie de la cellule en symétrie axiale. L'attribution des frontière et les conditions aux frontières sont données dans le **Tableau 2-3** et le **Tableau 2-4**. (B) Zoom sur une partie du maillage de la simulation. La taille et la forme du maillage est adapté pour suivre au mieux la forme et l'intensité des gradients de concentration.

Le trait jaune en **Figure 2-12A** représente un trou de rayon r_{trou} . Le trait noir le long de l'axe Or représente la SAM. La distance r_{tot} représente la moitié de la distance (centre à centre) entre deux trous. La valeur de r_{tot} est calculée à partir de l'équation ci-dessous :

$$r_{\text{tot}} = \frac{r_{\text{trou}}}{\sqrt{\theta}} \quad \text{Eq. 2-8}$$

Cette équation suppose que les trous sont distribués de manière homogène sur la surface. La hauteur de la cellule est définie en EIS d'après $H = 6\sqrt{D/f_{\text{min}}}$ où f_{min} est la plus basse fréquence simulée. Pour simuler un CV on fixe $H = 6\sqrt{Dt_{\text{tot}}}$ où t_{tot} est la durée de la mesure de voltammétrie. Cette hauteur est suffisante pour que la couche de diffusion n'atteigne pas la frontière 1. Ceci a été vérifié pour chaque simulation en traçant la concentration des espèces en fonction de z . Une condition en flux, correspondant à l'équation de Butler-Volmer est imposée sur les surfaces d'or et de SAM. Les valeurs de k_{SAM} et k_{trou} peuvent être ajustées indépendamment pour prendre en compte l'épaisseur de la SAM sur la vitesse du transfert électronique et dans le cas des réseaux de NP de la cinétique de passage à travers la jonction électrode/SAM/NP. A l'infini la concentration des espèces est maintenue constante et égale à la concentration initiale. Sur les côtés gauche (axe de symétrie) et droit du domaine de simulation, une condition miroir (flux nul) est utilisée. La **Figure 2-12B** montre une partie du maillage à proximité des surfaces d'or et de SAM. Un maillage extrêmement fin est utilisé au voisinage immédiat des électrodes (or et SAM) afin de représenter correctement les gradients de concentration aux hautes fréquences (les variations de concentration sont localisées sur quelques dizaines de nanomètres). Ce maillage fin apparait comme un trait épais noir sur la **Figure 2-12B**. Loin de l'électrode un maillage rectangulaire est utilisé pour représenter la diffusion 1D. Au niveau du trou un quart de cercle (de 1,5 fois le rayon du trou) avec un maillage triangulaire est utilisé pour simuler la diffusion radiale depuis le trou au besoin.

Tableau 2-3 Conditions aux frontières du modèle d'EIS

N°	définition	condition limite
1	solution à l'infini	$C_O = C_O^*$ et $C_R = C_R^*$
2	surface d'or ^a	$nFS_{\text{géo}}k_{\text{trou}} \left\{ C_R e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta} - C_O e^{-\alpha\frac{nF}{RT}\eta} \right\} + j\omega(\Delta\phi_{s,\text{ext}} - \Delta\phi_{\text{slt}})C_{\text{dl}}$
3	surface de SAM ^a	$nFS_{\text{géo}}k_{\text{SAM}} \left\{ C_R e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta} - C_O e^{-\alpha\frac{nF}{RT}\eta} \right\} + j\omega(\Delta\phi_{s,\text{ext}} - \Delta\phi_{\text{slt}})C_{\text{dl}}$
4	limite de la cellule	$\nabla C_{O/R} = 0$

Tableau 2-4 Conditions aux frontières du modèle de CV

N°	définition	condition limite
1	solution à l'infini	$C_O = C_O^*$ et $C_R = C_R^*$
2	surface d'or ^a	$nFS_{\text{géo}}k_{\text{trou}} \left\{ C_{R,z=0} e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E_{we}-E^{0'})} - C_{O,z=0} e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E_{we}-E^{0'})} \right\}$
3	surface de SAM ^a	$nFS_{\text{géo}}k_{\text{SAM}} \left\{ C_{R,z=0} e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E_{we}-E^{0'})} - C_{O,z=0} e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E_{we}-E^{0'})} \right\}$
4	limite de la cellule	$\nabla C_{O/R} = 0$

Le modèle d'EIS intègre la capacitance de l'électrode et la résistance de la solution en calculant le courant capacitif i_c .

$$i_c = j\omega(\Delta\phi_{s,\text{ext}} - \Delta\phi_{\text{slt}})C_{\text{dl}} \quad \text{Eq. 2-9}$$

où C_{dl} est la capacité surfacique de la frontière considéré, ω est la fréquence angulaire, $\Delta\phi_{\text{slt}}$ est la chute de potentiel à travers la solution (c'est-à-dire la chute ohmique) et $j^2 = -1$. Dans la pratique COMSOL permet de simuler la chute de potentiel dans l'électrode en introduisant une valeur de R_{sheet} . Cette résistance peut représenter correctement la résistance de la solution car elle est en série de tous les autres processus électrochimiques. Nous définissons une résistance moyenne de la surface : $R_{\text{sheet}} = R_{\text{slt}}S_{\text{géo}}$. L'amplitude de la perturbation $\Delta\phi_{s,\text{ext}}$ correspond à l'amplitude crête à crête de la sinusoïde de potentiel imposé à l'électrode. Le potentiel dc appliqué à l'électrode (valeur moyenne de la sinusoïde) est noté $\phi_{s,\text{ext}}$. Une illustration de la perturbation de potentiel est donnée en **Figure 2-13A** dans le domaine temporel.

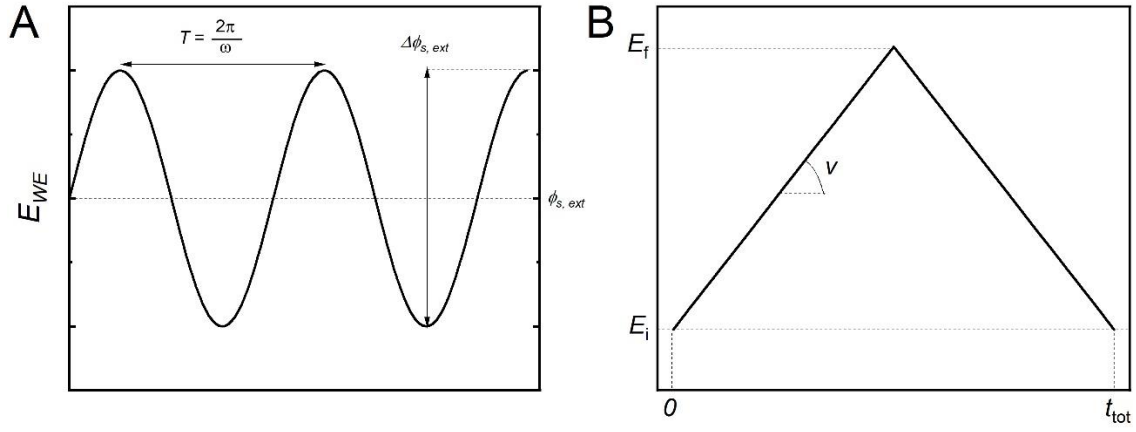


Figure 2-13 (A) Perturbation sinusoïdale appliquée à l'électrode en EIS. (B) Rampe de potentiel appliqué en CV.

La surtension est calculée selon l'équation suivante :

$$\eta = (\phi_{s,ext} + \Delta\phi_{s,ext}\sin(\omega t) - E_{eq}) - \Delta\phi_{slt} \quad \text{Eq. 2-10}$$

Le potentiel d'équilibre est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right) \quad \text{Eq. 2-11}$$

Pour les CVs, un solveur temporel est utilisé pour résoudre l'équation de diffusion (seconde loi de Fick) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C \quad \text{Eq. 2-12}$$

Etant donné que le courant capacitif est très petit par rapport au courant faradique il n'est pas intégré à la simulation de la voltammétrie cyclique. La perturbation prend la forme indiquée dans la **Figure 2-13B** où E_i , E_f sont respectivement le potentiel initial et le potentiel de retournement et v est la vitesse de balayage.

2.7.1 Validation du modèle d'EIS

Le modèle a été testé en le comparant avec une simulation réalisée sur le logiciel EC-Lab (Biologic®). Dans le modèle COMSOL, en présence d'un mélange 50/50 d'un couple redox et pour un potentiel appliqué égal au potentiel d'équilibre l'impédance électrochimique du système est décrite par le circuit de Randles. Les paramètres de R_{ct} et R_w du circuit équivalent sont calculés à partir des équations ci-dessous et des valeurs des paramètres de la simulation COMSOL [17 ; 15].

$$R_{ct} = \frac{RT}{F^2 k^0 S_{géo} (C_O^*)^{1-\alpha} (C_R^*)^\alpha} \quad \text{Eq. 2-13}$$

$$R_w = \frac{RT}{\sqrt{2} F^2 S_{géo}} \left(\frac{1}{\sqrt{D} C_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D} C_R^*} \right) \quad \text{Eq. 2-14}$$

Toutes les valeurs des paramètres utilisés dans les simulations COMSOL et EC-Lab sont regroupées dans le **Tableau 2-5**. Les **Figure 2-14A** et **Figure 2-14B** montrent respectivement les diagrammes de Bode (module

et phase) et de Nyquist simulés sur COMSOL (points noirs) et sur EC-Lab (traits rouges). Un excellent accord est observé entre ces deux modèles numériques. Nous vérifions ainsi que le modèle COMSOL est correct.

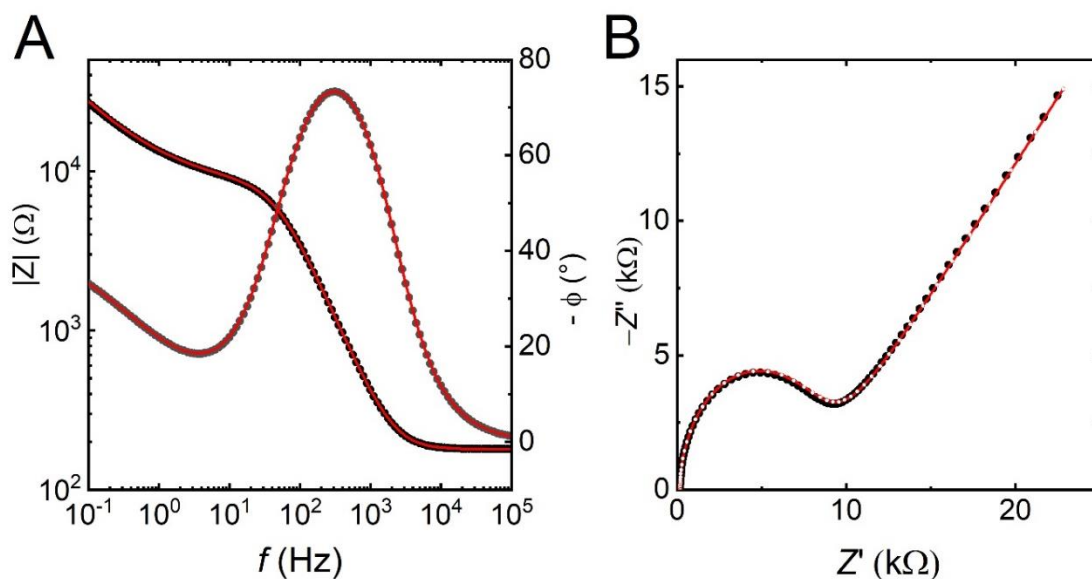


Figure 2-14. Diagrammes de Bode (A) et de Nyquist (B) simulés à partir du modèle COMSOL (points noirs) et du logiciel EC-Lab (traits rouges). Le modèle COMSOL est paramétré pour simuler l'oxydation/réduction d'un couple redox en diffusion (1D) sur une surface homogène. Le logiciel EC-Lab est utilisé pour simuler un circuit équivalent de Randles représentant la réponse électrochimique d'un couple redox sur une électrode homogène. Les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le **Tableau 2-5**.

Tableau 2-5 Liste des paramètres utilisés pour simuler les spectres d'impédance en **Figure 2-14**.

COMSOL		EC-Lab	
D	$6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	R_{CT}	8 k Ω
C_{Ox}/C_{Red}	0,175/0,175 mM	R_s	180 Ω
α	0,5	R_w	11752 $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$
k^0	$2,67 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	C	0,427 μF
E^0	0,23 V		
ΔE	0,010 V		
E	0,23 V		
r_{trou}	10 nm		
θ	2×10^{-5}		
R_s	180 Ω		
C_{tot}	0,4242 μF		
$S_{\text{géo}}$	0,0707 cm^2		

2.7.2 Influence du potentiel appliqué sur la simulation EIS

La **Figure 2-15A** montre des spectres d'impédance simulés pour une surtension $\eta = E_{we} - E_{eq}$, de ± 120 , ± 60 , ± 30 et 0 mV. Les cercles pleins et les triangles creux correspondent respectivement aux surtensions positives et négatives. Les ajustements des spectres avec un circuit de Randles sont en trait

continu. Les spectres d'impédance sont identiques pour une même surtension positive et négative. En revanche la largeur du demi-cercle diminue lorsque la valeur absolue de la surtension augmente. Les valeurs de R_{CT} ajustées sur ces spectres sont tracées en fonction de la surtension sur la **Figure 2-15B**. La valeur de R_{CT} est maximum à 0 V et diminue de 8 k Ω à 2 k Ω lorsque la valeur absolue de la surtension atteint 120 mV. Ce comportement est expliqué qualitativement dans la **Figure 2-15C** où le courant, limité par la cinétique de transfert électronique, est tracé en fonction du surpotentiel. Ce courant est tracé à partir de l'Eq. 2-15 en utilisant [Ox]=[Red] et les paramètres donnés dans le **Tableau 2-3**.

$$i = i_0 \left[\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta} \right] \quad \text{Eq. 2-15}$$

où $C_{O/R}$, $C_{O/R}^*$, sont respectivement la concentration de Ox/Red à la surface de l'électrode en fonction du temps et la concentration de Ox/Red à l'infini. Le courant d'échange est défini comme $i_0 = F A k^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}$. Il apparait clairement qu'une modulation du potentiel de 10 mV (crête à crête) autour de $\eta = 0$ V produit un courant (crête à crête) Δi_1 plus faible que le courant Δi_2 résultant d'une perturbation de 10 mV, mais centrée sur une surtension $\eta = 120$ mV. La valeur de R_{ct} étant le rapport $\Delta i / \Delta E$, il est donc raisonnable que cette quantité baisse avec une surtension croissante. Cette tendance est causée par l'augmentation de la pente de la courbe courant-surtension.

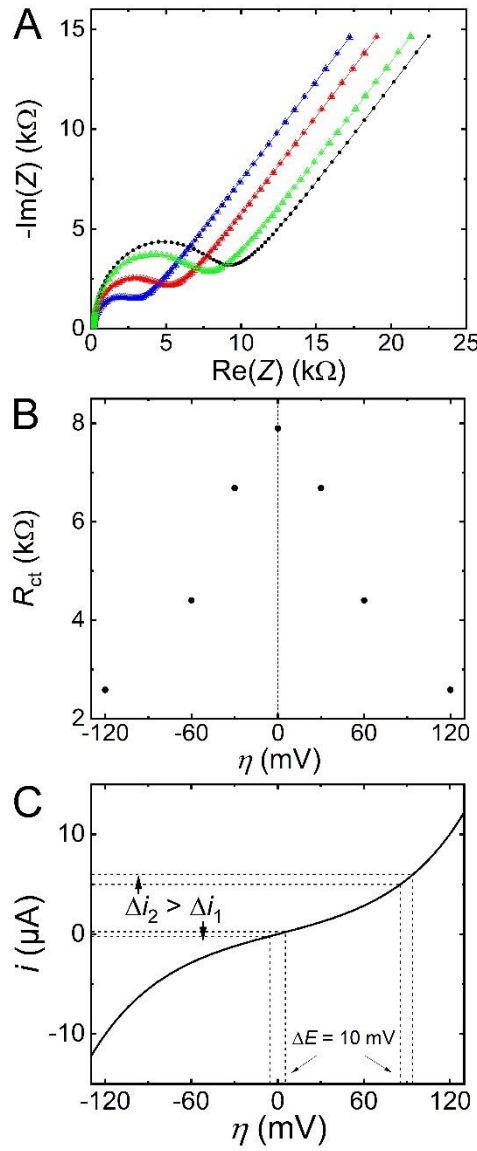


Figure 2-15 (A) Spectres d'impédance simulés avec le modèle COMSOL (cercles pleins et triangles creux) et leur ajustement selon un circuit de Randles (traits continue) réalisé avec le logiciel EC-Lab. Les spectres sont simulés pour les paramètres donnés dans le **Tableau 2-5** et des valeurs de $\eta = \pm 120$ (symboles bleus), ± 60 (symboles rouges), ± 30 (symboles verts) et 0 mV (symboles noirs). Les paramètres ajustés du circuit de Randles sont $R_{\text{CT}} = 7899 \Omega$ ($\eta = 0$ mV), 6686Ω ($\eta = \pm 30$ mV), 4408Ω ($\eta = \pm 60$ mV), 2587Ω ($\eta = \pm 120$ mV) et $R_{\text{W}} = 11750 \Omega \cdot \text{s}^{1/2}$, $R_{\text{S}} = 180 \Omega$, $C = 0,424 \mu\text{F}$ pour tous les spectres. (B) Tracé des R_{CT} ajustés sur les simulations COMSOL en (A) en fonction de la surtension. (C) Courant limité par le transfert électronique obtenu avec l'Eq. 2-15. Une perturbation de potentiel ΔE de 10 mV appliquée autour de E_{eq} et 90 mV plus loin produit une variation de courant Δi différente et donc une impédance différente.

Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiel stationnaire appliqué égal au E^0 du couple. Nos simulations numériques incluent ce paramètre et prennent donc en compte la diminution du R_{CT} . En revanche, les simulations ne prennent pas en compte le phénomène suivant : L'écart entre le potentiel appliqué et E_{eq} entraîne une perturbation de la concentration locale des réactifs, comme dans une expérience de chronoampérométrie. La perturbation est d'autant plus grande que (i) le potentiel appliqué à l'électrode est loin du potentiel d'équilibre, (ii) la cinétique de transfert électronique à l'électrode est rapide et (iii) le temps augmente. Comme il sera indiqué dans les chapitres suivants, ce phénomène est partiellement intégré utilisant des concentrations Ox/Red qui ne sont pas les concentrations initiales de la

solution, mais celles obtenues par la simulation d'une expérience de chronoampérométrie de 30 s (temps typique de la mesure d'EIS aux fréquences où R_{CT} est déterminé).

2.7.3 Validation du modèle de trous

Afin de tester le modèle de trous, nous avons simulé une série de CV en fonction du paramètre θ qui représente la proportion de la surface d'électrode exposée à la solution et pour une couche organique parfaitement isolante. La **Figure 2-16** montre que l'on obtient une réponse Nernstienne ($\Delta E_{pic} = 60$ mV) si $\theta = 0,1$, comme cela est attendu pour un réseau très dense de trous [18]. L'intensité des pics simulés correspond à ce que l'on attend de l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0,4463nFS_{géo}C\sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad \text{Eq. 2-16}$$

Au contraire lorsque $\theta = 10^{-6}$, une réponse d'UME est attendue [18] et le CV simulé prend bien une forme sigmoïdale. Le courant de plateau, i_{ss} , est décrit par la relation :

$$i_{ss} = 4nFDCr_{trou} \quad \text{Eq. 2-17}$$

correspondant au courant stationnaire sur une microélectrode disque. Enfin, pour des taux de couverture de trous intermédiaires ($\theta = 10^{-3}$), une réponse du type « 1D transfert électronique lent » est observée, comme attendu dans le modèle de trous à travers une couche bloquante, avec des couches de diffusion qui se recouvrent partiellement [18]

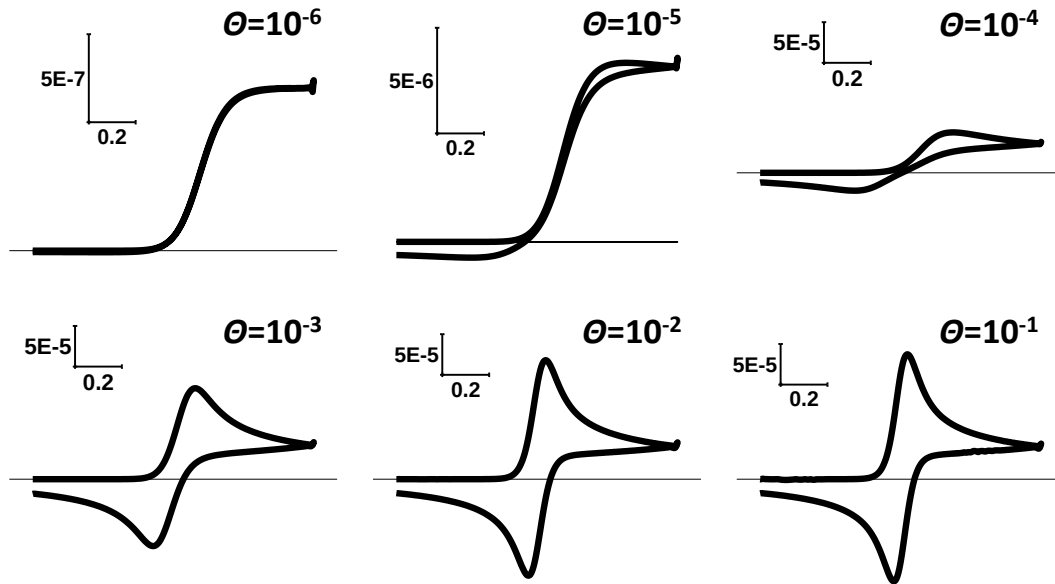


Figure 2-16 Diagramme de zone pour un réseau hexagonal de trous dans une couche isolante. θ est le taux de couverture des trous. Les CVs sont simulés avec les paramètres : $C_{red} = 1\text{mM}$, $r_{trou} = 10\text{ nm}$, $k^0 = 1\text{ cm.s}^{-1}$, $k_{trou} = k^0$, $k_{SAM} = k^0 e^{-\beta d}$, $\beta d = 200$, $E^0 = 0\text{ V}$, $\eta = [-0.6 ; 0.6\text{ V}]$, $D = 6,7 \times 10^{-6}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $v = 50\text{ mV.s}^{-1}$

2.8 Références

1. FRENS G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat Phys Sci.* 1973;241(105):20-22. doi:10.1038/physci241020a0
2. Jain PK, Lee KS, El-Sayed IH, El-Sayed MA. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J Phys Chem B.* 2006;110(14):7238-7248. doi:10.1021/jp057170o
3. Liu X, Atwater M, Wang J, Huo Q. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2007;58(1):3-7. doi:10.1016/j.colsurfb.2006.08.005
4. Hamelin A, Martins AM. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 2. Behaviour of high-index faces. *J Electroanal Chem.* 1996;407(1-2):13-21. doi:10.1016/0022-0728(95)04500-7
5. Jeyabharathi C, Ahrens P, Hasse U, Scholz F. Identification of low-index crystal planes of polycrystalline gold on the basis of electrochemical oxide layer formation. *J Solid State Electrochem.* 2016;20(11):3025-3031. doi:10.1007/s10008-016-3228-1
6. Zhumaev U, Rudnev A V., Li JF, Kuzume A, Vu TH, Wandlowski T. Electro-oxidation of Au (111) in contact with aqueous electrolytes: New insight from in situ vibration spectroscopy. *Electrochim Acta.* 2013;112:853-863. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.105
7. Piela B, Wrona PK. Capacitance of the gold electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution: a.c. impedance studies. *J Electroanal Chem.* 1995;388(1-2):69-79. doi:10.1016/0022-0728(94)03848-W
8. Strbac S., Adzic RR. Oxide formation on gold single crystal stepped surfaces. *J Electroanal Chem.* 1988;249:291-310. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
9. Oesch U, Janata J. Electrochemical study of gold electrodes with anodic oxide films-I. Formation and reduction behaviour of anodic oxides on gold. *Electrochim Acta.* 1983;28(9):1237-1246. doi:10.1016/0013-4686(83)85011-7
10. Angerstein-Kozłowska H, Conway BE, Hamelin A, Stoicoviciu L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane. *J Electroanal Chem.* 1987;228(1):429-453.
11. Hoogvliet JC, Dijkstra M, Kamp B, Van Bennekom WP. Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self-assembly: A study in phosphate buffer pH 7.4. *Anal Chem.* 2000;72(9):2016-2021. doi:10.1021/ac991215y
12. Shein JB, Lai LMH, Eggers PK, Paddon-Row MN, Gooding J. Formation of efficient electron transfer pathways by adsorbing gold nanoparticles to self-assembled monolayer modified electrodes. *Langmuir.* 2009;25(18):11121-11128. doi:10.1021/la901421m
13. Trasatti S. Surface science and electrochemistry: concepts and problems. *Surf Sci.* 1995;335(C):1-9. doi:10.1016/0039-6028(95)00446-7
14. Shi Z, Lipkowski J, Gamboa M, Zelenay P, Wieckowski A. Investigations of Sulfate adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry. *J Electroanal Chem.* 1994;366(1-2):317-326. doi:10.1016/0022-0728(93)03008-D
15. Barsoukov E, Macdonald JR. Impedance Spectroscopy. 2007;125(1):180-188.
16. Bohinc K, Kralj-Iglič V, Iglič A. Thickness of electrical double layer. Effect of ion size. *Electrochim Acta.*

2001;46(19):3033-3040. doi:10.1016/S0013-4686(01)00525-4

17. Zhao J, Bradbury CR, Huclova S, Potapova I, Carrara M, Fermín DJ. Nanoparticle-Mediated Electron Transfer Across Ultrathin Self-Assembled Films. *J Phys Chem B*. 2005;109(48):22985-22994. doi:10.1021/jp054127s
18. Amatore C, Savéant JM, Tessier D. Charge transfer at partially blocked surfaces. A model for the case of microscopic active and inactive sites. *J Electroanal Chem*. 1983;147(1-2):39-51. doi:10.1016/S0022-0728(83)80055-2

3 CHAPITRE 3

Cinétique de transfert électronique du FcMeOH sur une électrode Au/SAM-AUT.

3.1 Introduction

Dans le contexte des d'électrodes modifiées par une SAM composée de chaînes alcanes, les premiers travaux de la littérature ont notamment été motivés par des considérations théoriques. Dans certains articles, les auteurs ont cherché à mesurer la constante cinétique k^0 (cm.s^{-1}) d'un couple redox rapide. En effet, il n'est pas possible de mesurer k^0 avec une macro électrode nue, ni par voltammétrie ni par spectroscopie d'impédance dès lors que $k^0 > 0,1 \text{ cm.s}^{-1}$. Il faut utiliser des UMEs, voire des nanoélectrodes, pour les cinétiques les plus rapides [1]. Le **Tableau 3-1** donne les valeurs récentes de k^0 pour quelques couples redox rapides.

Tableau 3-1 Paramètres caractéristiques (constante cinétique et potentiel standard) de quelques couples redox « outer sphere ». La méthode de mesure est indiquée dans la 4^{ème} colonne.

Couple redox	k^0 (cm.s^{-1})	E^0 (V)	Méthode	Ref.
$\text{Fe(CN)}_6^{4-/3-}$	0,015		CV	2
	0,03	0,153		3
FcMeOH	8 ± 1	$0,16 \pm 0.3$	SECM	1
	2	0,154	CV	3
$\text{Ru(NH}_3)_6^{2+/3+}$	$13,5 \pm 2$	$-0,17 \pm 0.2$	SECM	1

Au début des années 1990, une idée était donc d'augmenter la distance d'approche entre l'électrode et l'espèce redox (en solution) pour ralentir la réaction redox et de mesurer une vitesse apparente k_{app} . Les travaux de Miller [4, 5] sont parmi les premiers à démontrer que le courant électrochimique mesuré sur une électrode recouverte d'une SAM suit la loi.

$$j_{\text{Au/SAM}}(V) = j_{\text{Au}}(V) \exp(-\beta d) \quad \text{Eq. 3-1}$$

où j_{Au} est le courant mesuré sur l'électrode d'or nue et $j_{\text{Au/SAM}}$ sur l'électrode modifiée. Cette relation est conforme à la description du transfert électronique et le coefficient β (nm^{-1}) est le même que celui de l'Eq. 1-5 (voir introduction générale) et d est l'épaisseur de la SAM. Sachant que $j_{\text{Au}}(V)$ suit la loi de Butler-Volmer il est facile de montrer que la constante cinétique apparente est :

$$k_{\text{SAM}} = k^0 \exp(-\beta d) \quad \text{Eq. 3-2}$$

La **Figure 3-1** reproduit la vérification expérimentale publiée par Miller. Numériquement, $k_{\text{SAM}} \sim 10^{-6} k_0$. Pour une chaîne moléculaire comprenant 10-11 carbones ($d \sim 1 \text{ nm}$), sachant que $\beta \sim 10 \text{ nm}^{-1}$. Dans le cas où la chaîne ne comporte que 2-4 carbones, $\exp(-\beta d) \sim 10^{-2}$ et le transfert redox sera ralenti mais pas complètement supprimé.

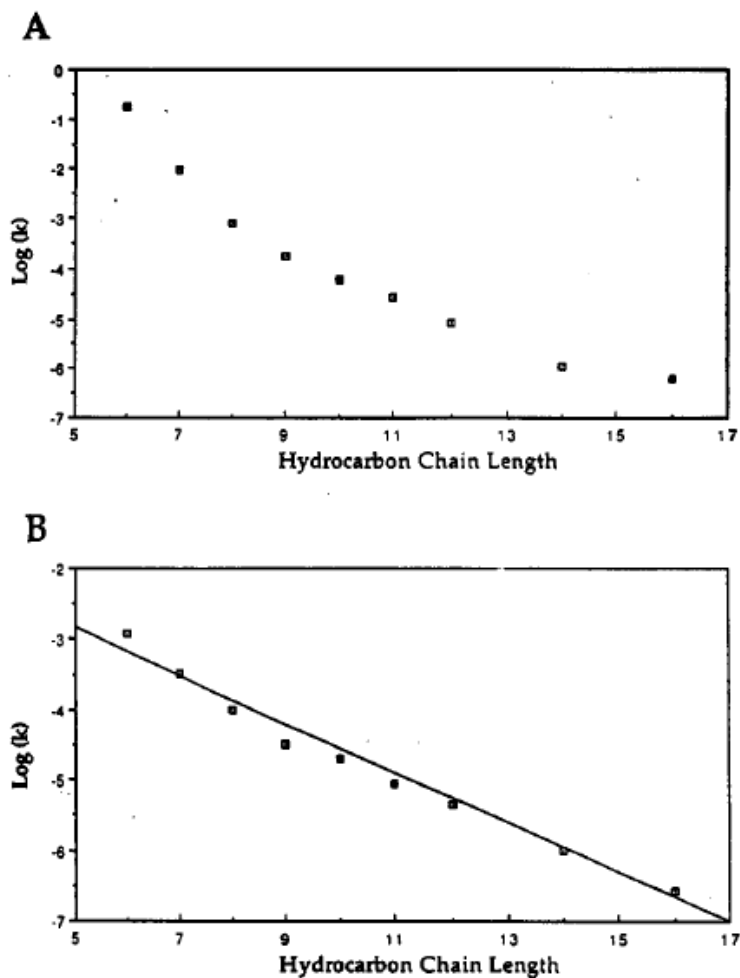


Figure 3-1 Variations de k_{app} mesurée en fonction de la longueur de chaîne pour les couples redox $\text{Fe(CN)}_6^{4-/3-}$ (A) et $\text{Fe}^{2+/3+}$ (B). Les mesures sont réalisées sur une électrode Au/SAM-OH (chaînes alcanes thiols terminées par une fonction –OH). Figure reproduite d’après la Ref [4].

Les électrodes modifiées par une SAM ont aussi été étudiées avec l’objectif de décrire le transfert de charge aux électrodes partiellement bloquées, un enjeu pour les capteurs électrochimiques qui sont souvent composés d’un réseau de microélectrodes [6] voire de nanoélectrodes [7]. Amatore et al. [8] ont établi en 1983 un diagramme de zone qui prédit la forme des CVs d’un réseau ordonné de microélectrodes au sein d’un film parfaitement isolant. La forme du CV est fonction du taux de couverture des zones actives et de leur espacement. Cette théorie a été récemment étendue aux réseaux désordonnés [9]. Matsuda a cherché à déterminer expérimentalement la dimension des défauts à partir de mesures de voltammétrie [10], chronoampérométrie [11] et d’impédance faradique [12]. L’impédance faradique Z_f est l’impédance de la branche en parallèle à la capacité de double couche C_{dl} du circuit de Randles (**Figure 3-2**).

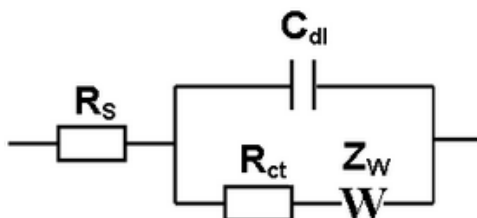


Figure 3-2 Circuit de Randles utilisé pour analyser le transfert redox [13].

Pour extraire $Z_f(\omega)$, il faut mesurer la résistance série R_s et C_{dl} . Si on écrit $Z_f(\omega) = Z_f' + Z_f''$, Matsuda [12] a établi, pour un réseau de trous, l'expression analytique de Z_f' et Z_f'' . Elles font apparaître les paramètres de la couche organique, en particulier son taux de couverture θ , le rayon r_{trou} des zones actives et la distance r_{tot} qui les sépare. Un point intéressant est l'existence d'une fréquence de coupure $\omega = q/2$ qui est interprétée comme marquant la transition entre un régime de diffusion radiale (où les couches de diffusion des microélectrodes ne se recouvrent pas) et une diffusion plane (où les couches de diffusion se recouvrent) :

$$q = \frac{D}{0,36r_{\text{trou}}^2} \quad \text{Eq. 3-3}$$

L'analyse de l'impédance faradique a été reprise par d'autres groupes [14, 15,16], en particulier pour caractériser les étapes de la formation d'une SAM. La **Figure 3-3** montre un exemple de résultats pour une SAM d'octanedithiols sur une électrode d'or [16]. La couverture progressive de la surface par la SAM est bien visible à partir des CVs, avec un ralentissement progressif du transfert redox (**Figure 3-3A**). Les variations Z_f' et Z_f'' (**Figure 3-3B**) en fonction de $\omega^{-1/2}$ sont conformes aux équations de Matsuda et leur analyse conduit aux variations du taux de couverture de la SAM (**Figure 3-3C**). Celui-ci augmente et s'approche de 1 après 48 h d'immersion. Le rayon des trous r_{trou} évolue peu (entre 0,18 μm et 0,45 μm) alors que la distance r_{tot} augmente à mesure que les thiols s'organisent sur la surface (**Figure 3-3D**).

Cette description semble raisonnable. Elle pose cependant des problèmes au regard de la description de la formation d'une SAM [17]: En effet les molécules de thiols s'adsorbent et recouvrent la surface quasi-instantanément. Au début elles sont plus ou moins couchées sur la surface et il faut attendre pour voir apparaître un ordre moléculaire à courte distance du fait des interactions intermoléculaires. Il est donc difficile de comprendre pourquoi r_{trou} serait constant et aussi grand en fonction de la durée d'immersion.

Cette approche a été discutée en détail par Rubinstein et al. [14] et les auteurs soulignent notamment que la détermination de $1 - \theta$ à partir de Z_f' et Z_f'' est environ 10 fois supérieure à la valeur mesurée de manière indépendante. Ils montrent aussi que la détermination de Z_f – en particulier à haute fréquence – est très sensible à la mesure des autres composants du circuit. Enfin, les auteurs notent que pour $1-\theta = 0,001$ et des trous de taille raisonnable ($r_{\text{trou}} = 1 \text{ nm}$) la fréquence de coupure serait de l'ordre de 10^{12} Hz . Ce constat pose clairement la question de l'interprétation de ces analyses. Nous avons-nous même tenté d'utiliser cette approche pour caractériser l'adsorption de nanoparticules (NPs) (question traitée dans le **Chapitre 5**). Nos résultats confirment les problèmes de précision soulevés par Rubinstein. La fréquence de coupure expérimentale est dans la gamme 100 – 1000 Hz, soit plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle attendue pour des NPs ($r_{\text{trou}} = 1 \text{ nm}$) séparées de quelques 100 nm, car nous connaissons leur densité ($\theta =$ entre 0,001 et 0,1). Pour cette raison ces analyses ont été abandonnées.

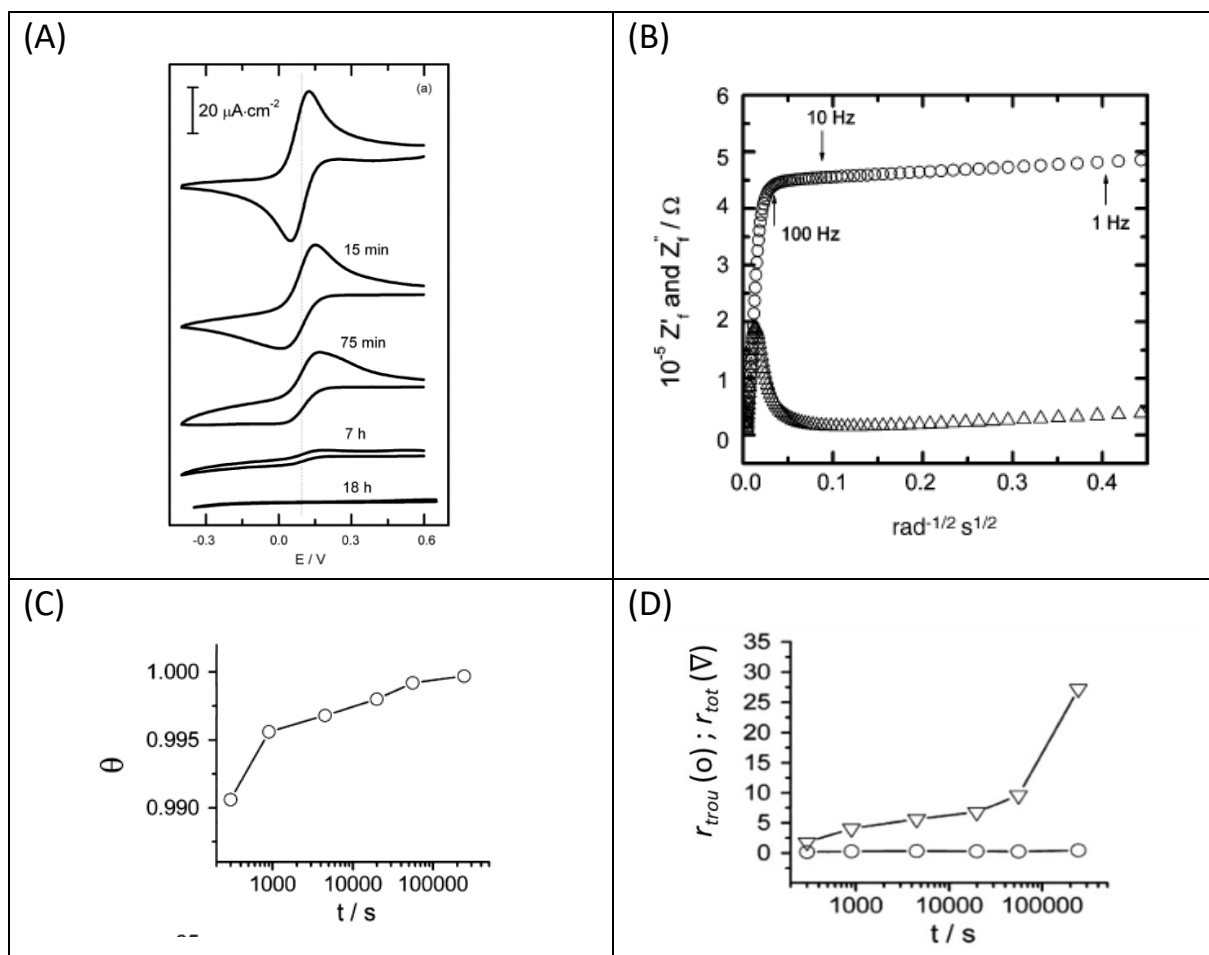


Figure 3-3 Ensemble de résultats obtenus en fonction du temps d'immersion d'une électrode d'or dans une solution d'octanedithiols d'après la référence [16]. (A) CVs enregistrés dans une solution 1mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$; (B) Variations de Z_f' et Z_f'' en fonction de $\omega^{-1/2}$ (temps d'immersion 48h); (C) Evolution avec le temps d'immersion du taux de couverture et (D) du rayon des trous r_{trou} et de la distance r_{tot} les séparant.

Un autre facteur pouvant jouer sur la cinétique apparente du transfert électronique est la charge à la surface de la SAM. En effet, plusieurs publications ont rapporté un effet du pH sur la cinétique de transfert de charges aux électrodes Au/SAM fonctionnalisées avec des groupements acides ou amines [18, 19, 20, 21, 22]. Par exemple, la **Figure 3-4** montre les variations de la résistance de transfert de charges mesurée dans une solution de $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ sur une électrode Au/SAM-Cystéine (A) et Au/SAM thioacétate (B). Les variations avec le pH sont opposées et elles s'expliquent assez bien en considérant les interactions électrostatiques entre la sonde redox et la charge des groupements de surface. Lorsqu'elles sont répulsives (cas d'une SAM thioacétate où les groupes COOH sont déprotonés à un pH suffisamment élevé) la sonde redox $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ ne peut s'approcher de la surface, ce qui augmente R_{CT} . A l'inverse, lorsque la sonde redox est attirée vers la surface (cas de la SAM cystéine qui se charge positivement vers les pH acides), R_{CT} diminue. Ces expériences mettent en lumière le rôle de la charge de la sonde redox vis-à-vis de la charge de surface de la SAM. La forme de ces courbes est similaire à une courbe de titration acido-basique mais aucune relation quantitative entre R_{ct} et la proportion de groupes déprotonés n'est donnée. La forme des courbes, en particulier leur étalement sur plusieurs unité pH, est semblable à celle obtenue par d'autres méthodes, notamment vibrationnelles [18, 23].

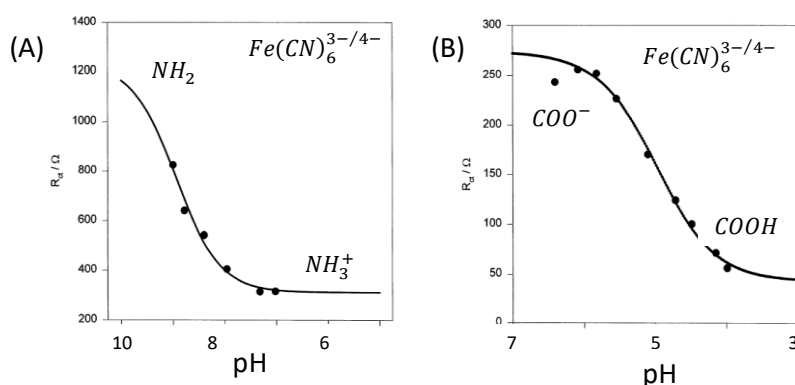


Figure 3-4 Influence du pH sur la résistance de transfert R_{CT} entre une solution $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ et une électrode Au/SAM-Cystéine (NH_2) (A) et Au/SAM-thioacétate ($COOH$) (B). Dans le premier cas, la cinétique de transfert est accélérée à pH acide par suite d'attractions électrostatiques entre la sonde redox et la surface. Dans le second cas, la cinétique est ralentie à pH basique par suite de répulsions électrostatiques [19].

Dans ce chapitre, nous allons utiliser une approche numérique pour étudier la vitesse de transfert de charges entre une électrode Au/SAM-AUT et une sonde redox non-chargée (FcMeOH) en solution. L'utilisation d'une sonde redox non chargée nous permet de nous affranchir des effets mentionnés plus haut et on verra que la voltammétrie permet de décrire l'influence de certains paramètres sur la structure de la SAM. Nous allons simuler à la fois les CVs et les spectres EIS pour établir la relation qui existe entre la structure de la SAM (la densité moléculaire, la présence de trous) et la vitesse de transfert. Sachant qu'une SAM AUT est terminée par des groupements $-NH_2$, nous avons aussi examiné l'influence du pH de la solution sur la vitesse de transfert redox. Enfin, un diagramme de zone généralisé sous forme de CV – taux de couverture des trous sera proposé en fonction du caractère bloquant de la SAM.

3.2 Résultats et discussions

3.2.1 Caractérisation des SAMs par voltammétrie

La **Figure 3-5** compare les CVs de quatre électrodes Au/SAM-AUT. Les CVs sont enregistrés dans une solution de 0,35 mM de FcMeOH. Les courbes noires correspondent aux CVs de l'électrode d'or nue dans la même solution. La présence de la SAM fait diminuer le courant faradique et capacitif. La réponse électrochimique des différentes électrodes AU/SAM-AUT est néanmoins très différente d'une électrode à l'autre. Dans la **Figure 3-5A** le courant faradique a quasiment disparu et seul un faible courant anodique est mesurable vers 0,4 V. Sur la **Figure 3-5B** on observe une vague anodique avec un pic de courant caractéristique d'une limitation par la diffusion des espèces en solution. Le CV en **Figure 3-5C** présente à la fois un pic anodique et cathodique avec une quasi-symétrie entre les balayages aller et retour. L'écart entre les pics anodiques et cathodiques ($\Delta E_p = 253$ mV) est cependant très supérieur aux 60 mV observés sur électrode d'or nue (courbes noires). Enfin, le CV en rouge en **Figure 3-5D** tend à ressembler à celui obtenu sur or nu. Sur l'ensemble des SAMs que nous avons préparées, la majorité de CVs ressemblait à celui de la **Figure 3-5B**, plus rarement à celui de la **Figure 3-5A**. Ces deux premières SAMs ont été exploitées pour la suite des travaux. Les autres SAMs donnant des CVs ressemblant à ceux des **Figure 3-5C** et **Figure 3-5D** ont été rejetées. Pourtant, la capacité surfacique de ces électrodes est voisine de $3 \mu F \cdot cm^{-2}_{ECSA}$, ce qui est bien en deçà des $20-25 \mu F \cdot cm^{-2}_{ECSA}$ mesurés sur électrode d'or nue.

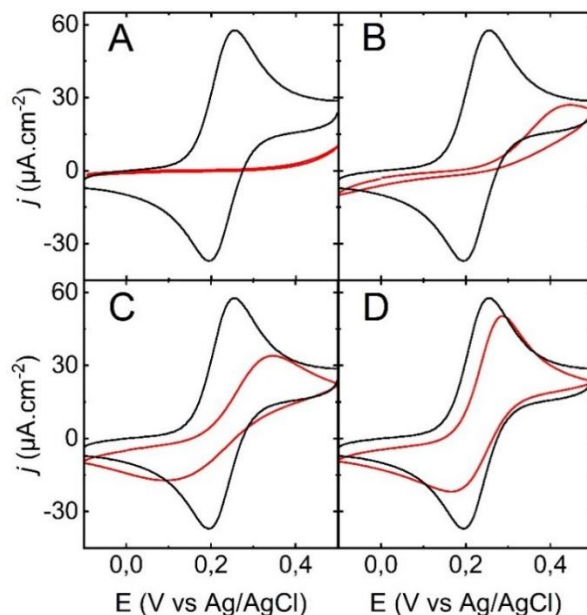


Figure 3-5 CVs (courbes rouges) enregistrés avec quatre (A, B, C et D) électrodes différentes toutes couvertes d'une SAM AUT en suivant le même protocole de préparation. Les CVs sont enregistrés dans 0,35 mM FcMeOH et 0,1 M NaClO₄ à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$. Les CVs noirs sont enregistrés avec l'électrode d'or nue avant immersion dans la solution de thiols. Les courants sont normalisés par unité de surface géométrique.

a) *Cas des SAMs compactes :*

Dans la **Figure 3-6**, on s'intéresse aux SAMs présentant le meilleur blocage électrochimique, comme celle présentée sur la **Figure 3-5A**. La position du $E^{0'}$ du couple $\text{FcMeOH}^+/\text{FcMeOH}$ en solution est indiquée par le trait vertical en pointillé ($E^{0'} = 0,230 \text{ V}$). Les CVs en rouges correspondent aux simulations avec une cinétique de type Butler-Volmer (Eq. 1-1) et un ajustement de la valeur de k_{app} avec $\alpha = 0,5$. Une enveloppe capacitive a aussi été simulée en ajustant la capacité surfacique pour chaque CV simulé. Les valeurs de k_{app} et de capacité de l'électrode sont regroupées dans le **Tableau 3-2**. Un accord raisonnable simulation/expérience est obtenu pour tous les CVs indiquant que le transfert redox est homogène sur toute la surface car une loi de type B-V permet de décrire correctement le CV. L'écart entre la simulation et l'expérience semble se creuser lorsque la cinétique de transfert électronique est plus rapide (branches cathodiques des CVs **Figure 3-6C** et **Figure 3-6D**). On note aussi que la branche cathodique des CVs expérimentaux est systématiquement moins intense par rapport aux simulations. Ce point sera discuté plus loin.

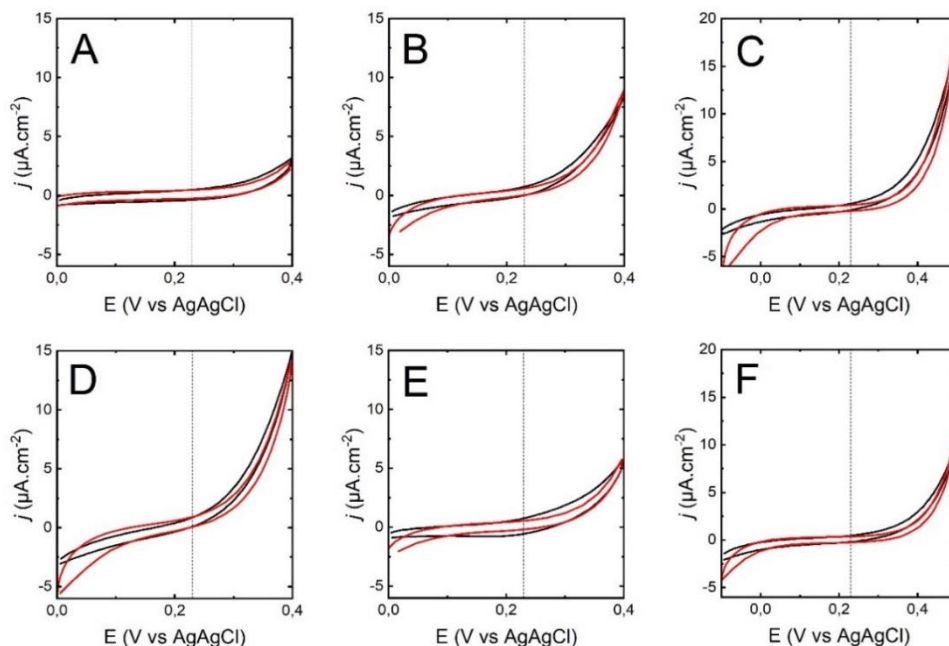


Figure 3-6 CVs enregistrés avec différentes électrodes AUT-SAM plongées dans une solution de 0,35 mM de FcMeOH contenant 0,1 M de NaClO₄. Les courbes expérimentales et des simulations numériques 1D d’une cinétique de type B-V sont tracées respectivement en noire et en rouge. Le trait vertical pointillé indique le potentiel standard du FcMeOH mesuré sur électrode d’or nue. $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Les paramètres fixes des simulations sont $D = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $C^0 = 0,35 \text{ mM}$, $E^{0'} = 0,23 \text{ V vs Ag/AgCl}$ et $\alpha = 0,5$. Les paramètres ajustés des simulations sont donnés dans le **Tableau 3-2**. Le courant est normalisé par unité de surface géométrique avec $S_{\text{géo}} = 0,0707 \text{ cm}^2$.

La capacité des électrodes a été ajustée pour reproduire le « rectangle » du CV aux alentours de 0,2 V, c’est-à-dire la zone où le courant est principalement d’origine capacitive. La simulation considère une surface d’électrode parfaitement plane et correspond à une capacité par unité de surface géométrique. La capacité moyenne issue de la simulation, $7 \pm 1 \mu\text{F.cm}^{-2}_{\text{géo}}$, équivaut expérimentalement à environ $3,3 \pm 1 \mu\text{F.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ si l’on tient compte de la rugosité de $2,2 \pm 0,2$ des électrodes (cf. **Chapitre 2**, p 2.4.2). Cette valeur est conforme au $1,5 - 3 \mu\text{F.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ (0,1 Hz 0,3 V vs Ag/AgCl) déterminé au **Chapitre 2**. La valeur de k_{app} ne montre pas de corrélation avec les variations de C_{tot} et reste comprise entre 2 et $20 \times 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ ce qui est très inférieur au $k^0 = 2 \text{ cm.s}^{-1}$ mesuré sur électrode nue. Si nous excluons les deux valeurs de k_{app} les plus hautes (CVs B et D) où les ajustements sont de moindre qualité, alors nous pouvons déterminer une valeur moyenne $k_{\text{app}} = 4 \pm 2 \times 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$.

Dans le cas d’une telle SAM, quasi idéale, le ralentissement du transfert électronique est causé par la barrière tunnel. Il est décrit par l’Eq. 3-2. A partir de cette équation et de la valeur de k_{app} nous déterminons un produit $\beta d = 13 \pm 1$. Compte tenu de la longueur de la chaîne moléculaire $l_m = 1,54 \text{ nm}$ optimisée (ChemDraw) et en supposant que les chaînes sont inclinées de $\gamma = 30^\circ$ comme pour une SAM ayant la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ observée sur Au(111) [17], on en déduit que $d = 1,33 \text{ nm}$ et $\beta \sim 10 \pm 0,1 \text{ nm}^{-1}$ ce qui est en bon accord avec la littérature (voir **Tableau 3-1**). Ces SAMs sont quasi-idéales, avec une densité moléculaire proche du maximum.

Tableau 3-2 Paramètres ajustés sur les CVs en **Figure 3-6**.

Electrode	C_{tot} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$)	k_{app} ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
2A	8	3×10^{-6}
2B	5	12×10^{-6}
2C	6	4×10^{-6}
2D	7	20×10^{-6}
2E	7	7×10^{-6}
2F	6	2×10^{-6}

b) *Cas des SAMs peu compactes :*

Nous allons maintenant examiner des situations de SAM pour lesquelles le CV est celui de la **Figure 3-5B**, le plus souvent observé. Comme c'est le CV des électrodes qui seront abordées au **Chapitre 5**, il convient de s'y attarder.

Pour représenter l'ensemble des données expérimentales, nous avons considéré qu'il existait des trous dans la SAM. La réponse de ces électrodes est simulée avec un réseau de trous présenté en détail dans le **Chapitre 2**. La géométrie du réseau de trous est brièvement rappelée dans la **Figure 3-7**. Un pavage hexagonal de trous de rayon r_{trou} et séparés d'une distance $2r_{\text{tot}}$ est considéré pour le modèle numérique. Le rapport entre la surface d'or (couleur jaune) la surface totale est θ . Le transfert électronique avec un couple redox en solution est décrit par une cinétique de type B-V à la fois dans les trous (k_{Au}) et sur la SAM (k_{SAM}). Le terme « trou » fait référence à une zone où le transfert électronique entre une molécule libre de diffuser en solution et l'électrode peut être « rapide » par rapport à un transfert électronique sur une SAM idéale. Il peut s'agir d'or directement exposé à la solution électrolytique mais aussi de zones où la SAM est désorganisée et localement moins épaisse. Afin de garder le modèle aussi simple que possible nous considérons uniquement une surface d'or exposée à la solution. La cinétique de transfert électronique dans ces « trous » est donc la même que sur or nu.

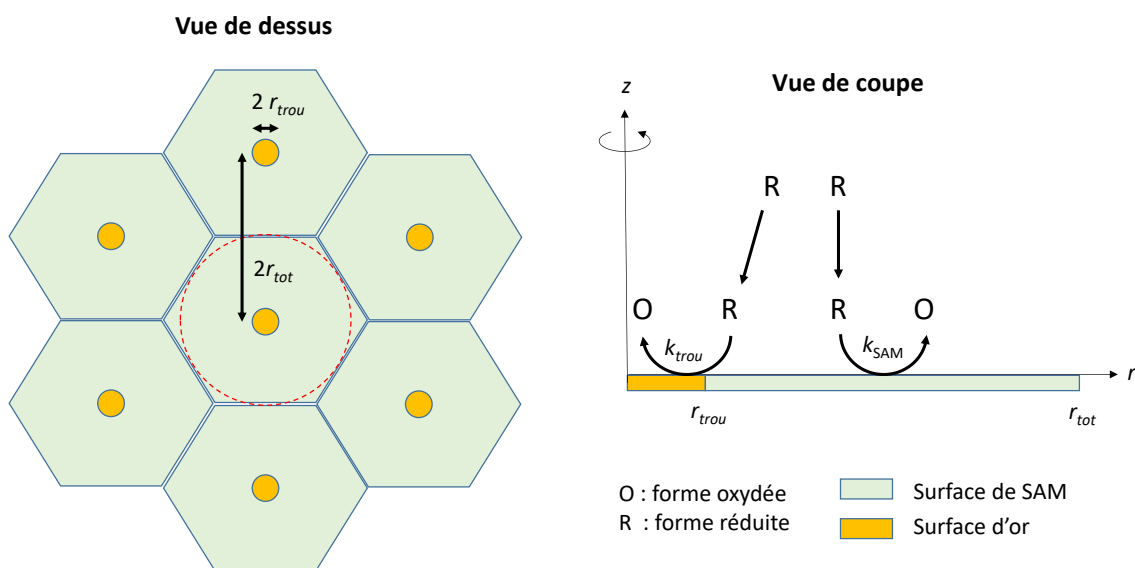


Figure 3-7 Géométrie du modèle de trous dans une SAM.

Dans les simulations, on suppose que la constante cinétique $k_{\text{trou}} = k^0(\text{FcMeOH}) = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ qui est la valeur de la littérature (voir **Tableau 3-1**). On fixe aussi les paramètres $D = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\alpha = 0,5$ ainsi que les paramètres expérimentaux $[\text{FcMeOH}] = 0,315 \text{ mM}$, $[\text{FcMeOH}^+] = 0,035 \text{ mM}$, $E^0 = 0,215 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. La capacité C_{dl} est déterminée sans ambiguïté en ajustant la montée du module $|Z|$ (diagramme de Bode) à l'expérience. Le diamètre des trous est fixé à 10 nm mais nous avons vérifié que la simulation dépend très peu du diamètre des trous entre 1 et 20 nm pour un même taux de couverture θ .

Ainsi, βd et θ sont les deux seuls paramètres ajustables pour représenter en même temps les CVs et les spectres EIS. Dans la pratique, cela revient à trouver un couple βd et θ qui rend compte du plateau à basse fréquence du module $|Z|$ et du CV.

La **Figure 3-8** présente les CVs et les spectres d'impédances électrochimiques (diagramme de Nyquist et Bode) pour quatre électrodes. Les traits et/ou symboles noirs correspondent aux mesures expérimentales. Les CVs ressemblent tous à ceux de la **Figure 3-5B**. Ils présentent un pic anodique de courant vers 0,45 V soit plus de 240 mV au-delà du E^0 du couple sur or nu. La position de ce pic indique que la cinétique de transfert électronique est fortement ralentie par rapport à la diffusion, à l'échelle de temps du balayage. Les diagrammes de Nyquist correspondants sont un demi-cercle avec une légère déviation au basses fréquences (vers la droite du demi-cercle). Sur aucun des spectres la diffusion n'apparaît distinctement. Les diagrammes de Bode font apparaître la transition vers 0,1 - 1 kHz entre la charge de la capacité de l'électrode à travers la résistance série et le passage du courant à travers R_{CT} . En dessous de 10 Hz la phase redescend vers zéro indiquant que le courant est contrôlé principalement par la résistance au transfert de charge. Même à la plus faible fréquence (0,1 Hz) la phase ne remonte pas à 45° ce qui indique que le courant n'est toujours pas limité par la diffusion. Notons qu'en voltammétrie cyclique la perturbation de potentiel est imposée sur une échelle de temps de l'ordre du temps du balayage tandis qu'en impédance la perturbation est réalisée sur une échelle de temps de l'ordre de $1/f$. Dans nos conditions expérimentales la voltammétrie cyclique est réalisée sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de secondes ce qui représente des fréquences inférieures à 0,1 Hz en impédance. Il est donc normal qu'en voltammétrie nous observions nettement la diffusion (couplée au transfert électronique) tandis qu'en impédance la diffusion n'apparaît quasiment pas (sauf vers 0,1 Hz!).

Pour les quatre électrodes de la **Figure 3-8**, le modèle numérique (traits rouges) permet de reproduire les CVs et les données EIS avec les paramètres indiqués dans le **Tableau 3-3**. Le fait saillant de ces simulations est que $\theta \sim 10^{-5}$, c'est-à-dire que la surface est quasiment parfaitement recouverte par la SAM et donc que les électrons passent majoritairement à travers la SAM. Pour s'en convaincre nous avons extrait des simulations le courant issu de la SAM (trait en pointillés dans les CVs). La contribution des défauts est globalement négligeable, sauf pour les potentiels voisins de E^0 . Il en est de même si l'on extrait les impédances associées au transfert à travers les trous et la SAM (**Figure 3-9**). La conductance des trous (symboles creux) est au moins 30 fois plus petite que celle de la SAM à basse fréquence. Pour les plus hautes fréquences la conductance des trous est environ 100000 fois inférieur à celle de la SAM. Quel que soit la fréquence considérée les trous participent très peu au passage du courant électrochimique.

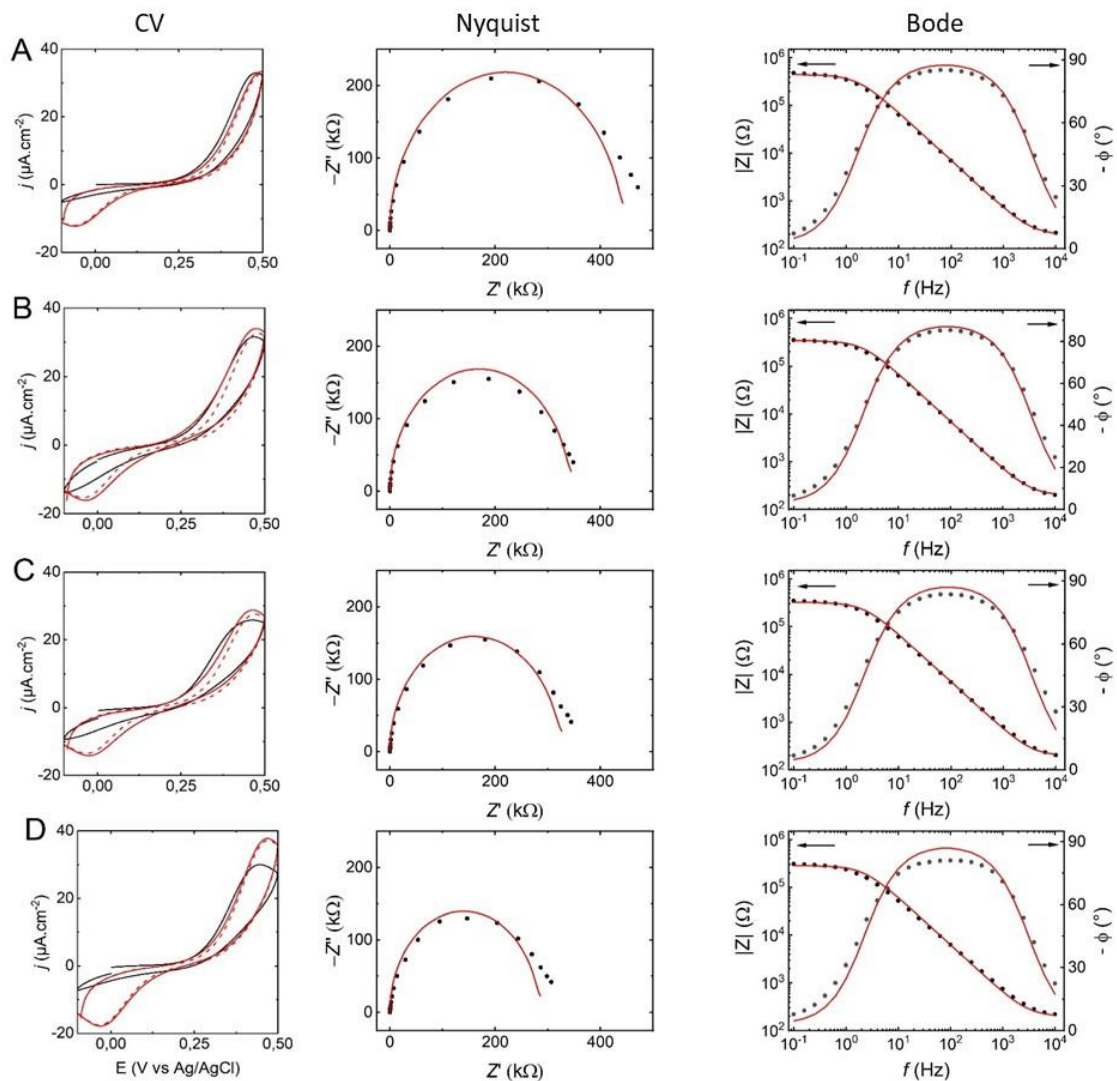


Figure 3-8 CVs (colonne de gauche), diagrammes de Nyquist (colonne du milieu) et de Bode (colonne de droite) mesurés avec quatre électrodes différentes recouvertes d'une SAM-AUT. Mesures réalisées dans une solution d'environ 0,35 mM de FcMeOH contenant 0,1 M de NaClO₄. Les CVs sont enregistrés avec une vitesse de balayage $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Les courants sont normalisés par unité de surface géométrique ($S_{\text{géo}} = 0,07 \text{ cm}^2$). Les points noirs et lignes rouges correspondent respectivement aux points expérimentaux et une simulation ajustée sur ces points. Les paramètres de la simulation sont regroupés dans le **Tableau 3-3**. $E = 0,215 \text{ V}$; $\Delta E = 10 \text{ mV}$, $f \in [10^{-1}, 10^4 \text{ Hz}]$.

Tableau 3-3 Paramètres des simulations d'EIS et de CV montrées en **Figure 3-8**.

Electrode n°	1 (A)	2 (B)	3 (C)	4 (D)
βd	11,50	11,05	10,85	10,93
θ^a	10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	10^{-5}
C^0 (mM)	0,300	0,325	0,275	0,35
C_{Red}/C^0	0,90	0,85	0,85	0,85
$C_{\text{tot}} (\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})^b$	3,15	3,20	3,20	3,20
$R_s (\Omega)^c$	200			
$D_o = D_r (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$6,7 \times 10^{-6}$			
α	0,5			
$k^0 (\text{cm}.\text{s}^{-1})$	2			
k_{trou}	k^0			
$k_{\text{SAM}} = k^0 e^{-\beta d} (\text{cm}.\text{s}^{-1})$	$2,03 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-5}$
E^0 (V vs Ag/AgCl)	0,215			
$r_{\text{trou}} (\text{nm})$	10			
$r_{\text{tot}} (\text{nm})$	3162	1826	1826	3162

^a Les paramètres βd et θ sont fortement corrélés et ajustés par itérations alternatives des deux paramètres. La valeur de θ est contrainte entre 0 et 0,05. La limite maximum est fixée à partir de la mesure de capacité. La capacité totale de l'électrode est la somme des capacités de l'or nu et de la SAM (ces capacités sont en parallèle). La relation $\theta = (C_{\text{tot}} - C_{\text{SAM}})/(C_{\text{Au}} - C_{\text{SAM}})$, où la capacité totale est la somme des capacité pondérées par les surface d'or et de SAM, permet de déduire la surface maximum de trou ($C_{\text{tot}} \approx 3 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$, $C_{\text{SAM}} = 2 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et $C_{\text{Au}} = 20 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$).

^b La capacité totale est déterminée à partir de l'ajustement des spectres d'impédances au niveau de la fréquence de coupure de la composante RC_s du circuit (10 et 10 kHz).

^c La résistance de la solution est obtenue en mesurant la partie réelle de l'impédance à haute fréquence (10 kHz).

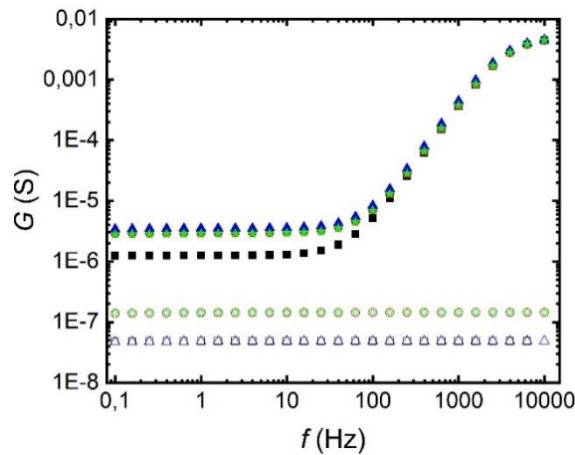


Figure 3-9 Conductances de la SAM (symboles pleins) et des trous (symboles creux) calculées à partir des spectres d'impédance simulés montrés en **Figure 3-8**. Les couleurs noire, verte, rouge et bleue correspondent respectivement à l'électrode N° 1 (**Figure 3-8A** et **Figure 3-8B**), 2 (**Figure 3-8C** et **Figure 3-8D**), 3 (**Figure 3-8E** et **Figure 3-8F**) et 4 (**Figure 3-8G** et **Figure 3-8H**). La conductance G est calculée à partir des parties réels (Z') et imaginaires (Z'') de l'impédance de la SAM et des trous issue de la simulation $G = (Z')/(Z'^2 + Z''^2)$.

Si l'on analyse les données plus en détails, la contribution des trous au courant total n'est visible qu'au voisinage immédiat du potentiel E^0 . Cette caractéristique peut être expliquée en observant les cartes de flux de FcMeOH à 0,5 V (**Figure 3-10A**) et 0,3 V (**Figure 3-10B**) lors du balayage aller du CV de la **Figure 3-8C**. Attention, afin de mieux voir les variations de flux autour des trous seul un domaine de 0,3 de haut par 0,5 μm de large est montré. La taille complète du domaine de simulation est de 760 μm de haut par 1,6 μm de

large. La symétrie du flux est très majoritairement 1D à la surface de la SAM. A moins de 2-3 fois le rayon du trou (coin en bas à gauche sur les profils) une courbure apparaît à cause de la diffusion radiale près du bord du trou. Lorsque le potentiel passe de 0,5 à 0,3 V (**Figure 3-10A** et **Figure 3-10B**) la SAM consomme moins de FcMeOH (10^{-12} à 10^{-15} mol.cm⁻².s⁻¹). En conséquence, le flux autour du trou est plus important. En effet, la compétition entre les trous et la SAM pour oxyder le FcMeOH en solution est favorable aux trous uniquement si on est proche du $E^{0'}$ où la cinétique de transfert électronique sur la SAM est très lente (c'est-à-dire que très peu d'espèces FcMeOH sont consommées sur la SAM). Par contre, lorsque la surtension augmente la cinétique de transfert électronique sur la SAM augmente et les espèces FcMeOH sont principalement consommées sur la SAM. Du fait de l'énorme surface relative de la SAM, quasiment aucune molécule de FcMeOH n'est disponible pour être oxydée dans les trous. Il est important de noter que dans ce cas la symétrie 1D du gradient de concentration ne provient pas du recouvrement des couches de diffusion des trous mais bien de la symétrie 1D de la SAM. La forme en « canard » des CVs est principalement causée par l'électrochimie à la surface macroscopique de la SAM.

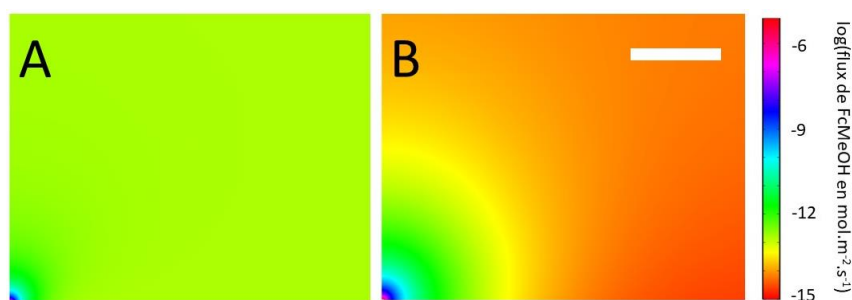


Figure 3-10 Carte de flux du FcMeOH simulée pour le CV en **Figure 3-8C** à 0,5 V (A) et 0,3 V (B) lors du balayage aller. La barre d'échelle représente 100 nm, l'échelle de couleur est logarithmique.

Pour résumer, les CVs de la **Figure 3-5B** correspondent à des SAMs qui recouvrent vraiment très bien la surface d'or car $\theta = 2 \pm 1 \times 10^{-5}$. La surface d'or exposée à la solution ne représente environ que 0,002% de la surface totale. La valeur moyenne de d issue de l'ajustement est $1,11 \pm 0,03$ nm, ce qui est plus petit que la valeur ($1,3 \pm 0,1$ nm) trouvée pour les SAM dites compactes (voir paragraphe 3.2.1.b)).

Nous interprétons cette différence de la manière suivante : Comme il a été discuté plus haut, pour les SAM très compactes les chaînes sont inclinées d'un angle $\gamma = 30^\circ$ par rapport à la normale à la surface (**Figure 3-11A**). Cependant, on peut raisonnablement penser qu'elles vont se coucher les unes sur les autres si la densité moléculaire diminue légèrement et que les molécules sont réparties de manière homogène (**Figure 3-11B**). Ce changement de conformation minimise l'énergie totale du système. L'inclinaison des chaînes maximise en effet les interactions van der Waals intermoléculaires et réduit les interactions eau - chaînes organiques. Ces dernières sont particulièrement pénalisantes en énergie car les chaînes alcanes saturées sont hydrophobes. Il existe cependant une limite car augmenter l'angle moyen des chaînes a aussi un coût énergétique. En prenant $\beta = 10$ nm⁻¹, l'épaisseur d des SAM de la **Figure 3-8** est environ 1,1 nm. Pour expliquer cette épaisseur, il faut supposer un angle $\gamma = 44^\circ$.

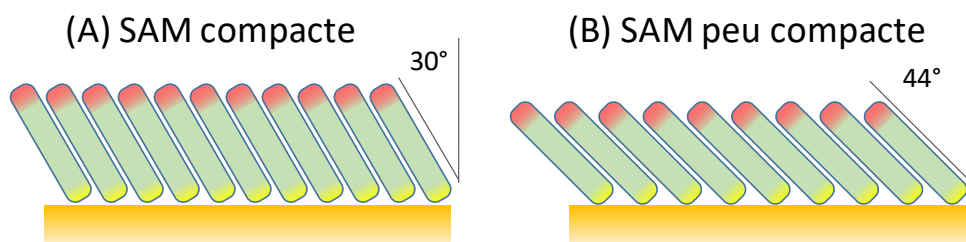


Figure 3-11 Représentation schématique de la structure d’une SAM-AUT en contact avec un électrolyte. (A) Lorsque la densité moléculaire est proche de l’optimum, les chaînes alcanes conservent leur conformation et sont inclinées de 30° environ. (B) Lorsque la densité moléculaire est moindre, les forces de van der Waals et les interaction hydrophobes eau – chaînes organiques favorisent une structure avec des chaînes plus inclinées, ce qui protège l’intérieur de la SAM.

c) *Cas des SAMs défectueuses :*

Nous allons maintenant examiner le cas d’une électrode recouverte d’une SAM présentant un CV en forme de « canard » lent. Il s’agit d’une SAM défectueuse, de faible densité moléculaire pour laquelle les molécules sont soit absentes par endroit (trous), soit couchées sur la surface. Bien qu’inutilisables pour notre travail, il est intéressant d’estimer le taux de couverture de ces SAM.

Nous avons utilisé un modèle de type B-V (**Figure 3-12A**), c’est-à-dire un modèle 1D, et le modèle de trous (B) pour représenter les données expérimentales. Les courbes simulées sont tracées en rouge. Pour cette électrode les deux modèles reproduisent assez bien l’intensité et la position du pic anodique mais surestiment systématiquement l’intensité de la branche cathodique. Cette observation était aussi visible dans les sections précédentes. L’asymétrie importante entre les branches anodiques et cathodiques ne peut pas être reproduite par le modèle 1D de BV, même en diminuant la valeur du paramètre α (résultat non montré).

L’ajustement avec modèle de trous est bien meilleur si on compare la forme du pic anodique. La valeur de θ ajustée avec ce modèle est 3×10^{-4} , ce qui reste très petit. La contribution de la SAM au courant total (traits pointillés rouges dans la **Figure 3-12B**) est pratiquement nulle, c’est-à-dire que le courant passe par les trous même s’ils ne représentent que 0,03 % de la surface de l’électrode. Pour des trous de 10 nm de rayon ce taux de couverture représente une densité de 5 trous. μm^{-2} . Un modèle du type Savéant-Amatore-Tessier peut alors être légitimement employé pour estimer la proportion de trous dans la SAM. L’ajustement d’une cinétique de type B-V sur la **Figure 3-12A** donne une valeur $k_{\text{app}} = 6 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$. A partir de l’Eq. 3-2 et $k^0 = 2 \text{ cm.s}^{-1}$ une valeur de $\theta = 3 \times 10^{-4}$ est déterminée. Cette valeur est comparable à celle obtenue par l’ajustement du modèle numérique de trous.

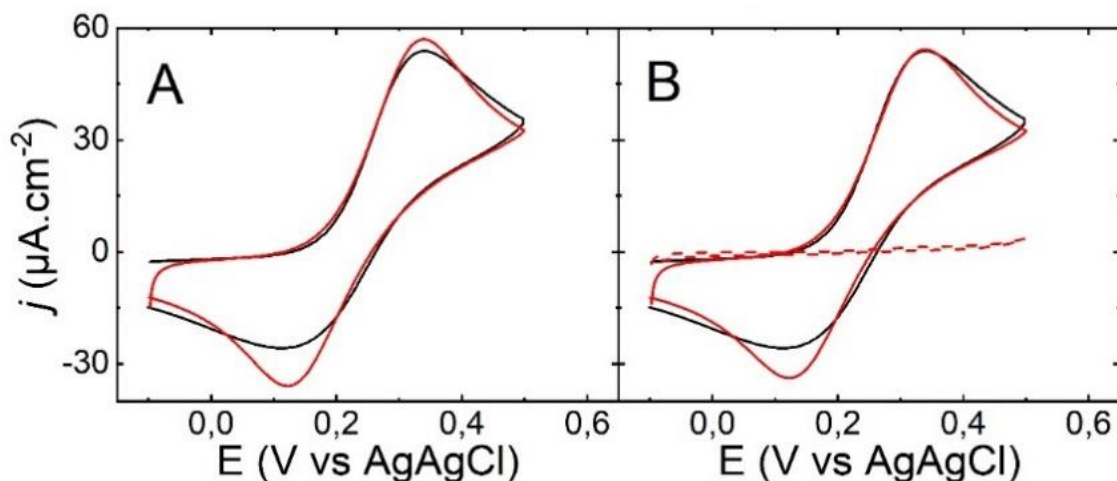


Figure 3-12 (A) et (B) Le CV noir est enregistré avec une électrode AUT-SAM dans une solution $[\text{FcMeOH}]_{\text{tot}} = 0,46 \text{ mM}$ et $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ à 50 mV.s^{-1} . Les CVs rouges en (A) et (B) sont des simulations numériques obtenues avec respectivement un modèle 1D de type B-V et un modèle 2D de réseau de trous sur SAM. La courbe en pointillé rouge en (B) montre le courant provenant uniquement de la SAM. Les paramètres ajustés de la simulation en (A) sont $k_{\text{app}} = 6 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ et $\alpha = 0,5$. Les paramètres ajustés en (B) sont $\theta = 3 \times 10^{-4}$, $r_{\text{trou}} = 1 \text{ nm}$, $\beta d = 12$, $k_{\text{trou}} = k^0 = 2 \text{ cm.s}^{-1}$, $k_{\text{SAM}} = 0,5k^0 \exp(-\beta d)$ et $\alpha = 0,5$. Pour les deux simulations une fraction de 5% de la forme oxydée du FcMeOH est initialement présente.

3.2.2 Effet du pH sur la cinétique de transfert redox

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet du pH sur le transfert électronique avec la sonde redox non chargée (FcMeOH). L'intérêt est que l'on s'affranchit de tous les effets associés aux interactions électrostatiques. La **Figure 3-13** (colonne de gauche) montre les CVs (trait noir en continu) mesurés avec la même électrode Au/SAM plongée successivement dans des solutions de 0,5 mM FcMeOH de plus en plus basique (pH 3,2 à 9). L'écart entre les pics anodiques et cathodiques sur les CVs diminue lorsque le pH augmente. La symétrie entre oxydation et réduction augmente lorsque le pH augmente. Les diagrammes de Nyquist correspondants (**Figure 3-13**, colonne de droite) font apparaître un demi-cercle, légèrement aplati, dont le diamètre diminue si le pH augmente. A partir de pH 9 l'impédance de Warburg est visible. Ces mesures indiquent clairement une augmentation de la vitesse de transfert électronique lorsque le pH augmente.

Pour comprendre ces observations nous avons réalisé des simulations des CVs et des diagrammes d'impédances comme précédemment. Compte tenu de la forme du CV à pH 7,2, on peut considérer que la SAM est du type de la SAM de la **Figure 3-5B**, c'est-à-dire que θ est de l'ordre de 10^{-5} . Nous avons donc fixé la valeur de $\theta = 5 \times 10^{-5}$, sachant que ce paramètre a une faible influence car le courant passe en grande partie à travers la SAM. On voit que tous les CVs expérimentaux sont correctement décrits par la simulation (courbe en trait rouge) en ajustant uniquement la valeur de βd . On voit aussi que le courant passe principalement à travers la SAM (courbe rouge discontinue). La simulation des spectres d'impédances (courbes rouges) est réalisée avec la valeur de βd issue de la simulation du CV correspondant. On ajuste facilement la valeur de la capacité interfaciale C_{tot} et de la résistance série. Nous nous sommes aperçus qu'il fallait aussi modifier le rapport R/O des espèces redox. Celui-ci s'écarte de la valeur utilisée pour simuler le CV – il diminue – lorsque le pH augmente (voir **Figure 3-14A**). Ce constat s'explique par le fait que les mesures EIS sont réalisées à un potentiel stationnaire, ce qui entraîne une modification de la composition de la solution au voisinage immédiat de l'électrode dès qu'un courant non négligeable traverse l'interface. Nous avons simulé une chronoampérométrie qui donne la composition de la solution en fonction du temps.

Après quelques dizaines de secondes un régime stationnaire s'établit. La **Figure 3-14B** montre les variations du rapport R/O avec la distance à l'électrode (après 30 s au potentiel E^0). Nous avons reporté le rapport R/O en surface (points bleus) dans la **Figure 3-14A**. Le bon accord avec les points rouges justifie notre approche. Lorsque la SAM est bien bloquante (à pH acide), le rapport R/O simulé est très voisin de celui utilisé pour simuler le CV correspondant. Il s'en écarte dès que la SAM « fuit » et se rapproche de la proportion R/O = 50/50 (à pH basique).

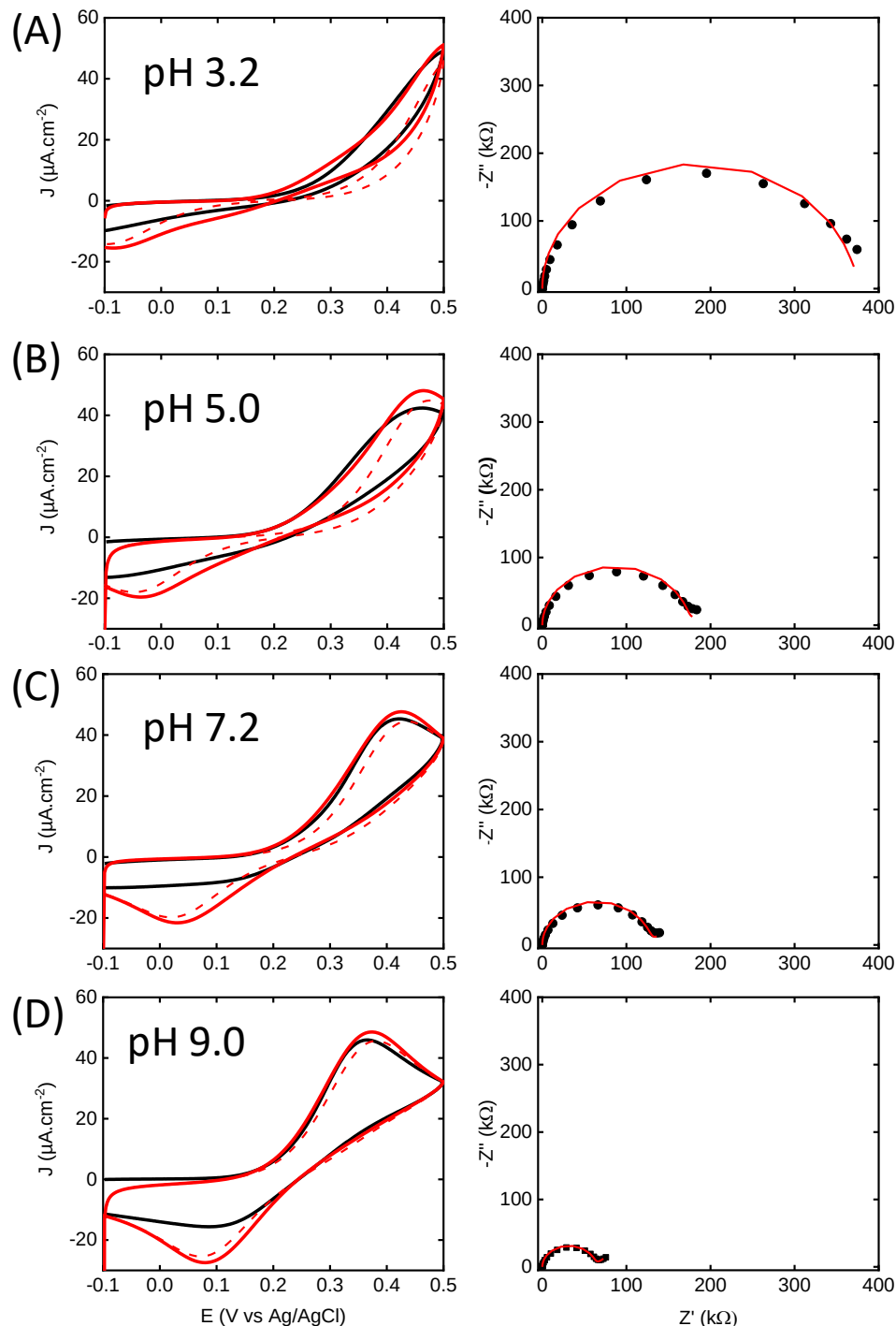


Figure 3-13 CV (colonne de gauche) et spectres d'impédance (colonne de droite) enregistrés avec une même électrode immergée dans des solutions redox de différents pH. La concentration redox est $[\text{FcMeOH}] = 0,5 \text{ mM}$. Pour les $\text{pH} > 5$ le sel support est NaF. Pour les $\text{pH} < 5$ le sel support est NaClO_4 .

Le pH est de 3,2, 5,0, 7,2 et 9,0 pour respectivement les courbes noire, verte, bleue et rouge. Le pH est ajusté par ajout de HClO₄ ou NaOH. $E^0 = 0,225$ V ; $\Delta E = 10$ mV ; $f = [0,1 ; 10^5$ Hz]; $v = 100$ mV.s⁻¹

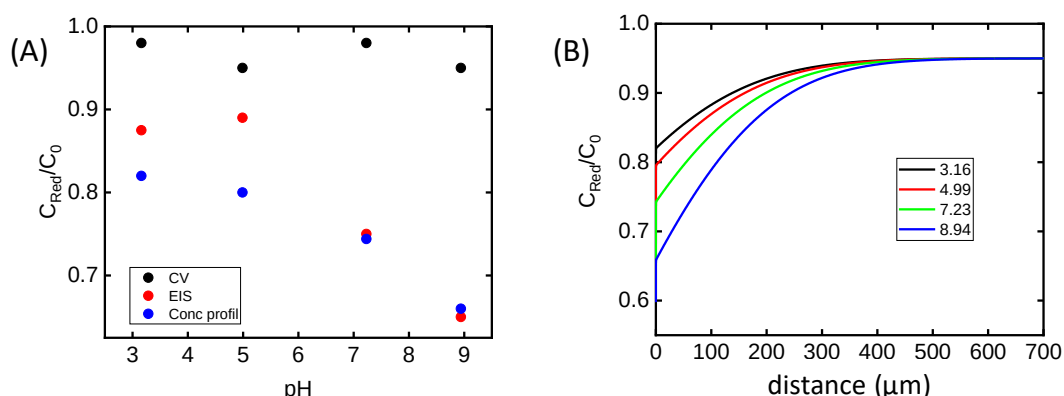


Figure 3-14 (A) Variation du rapport R/O utilisé pour simuler les CVs (points noirs) et les spectres EIS (points rouges). Les points noirs sont le rapport R/O issu des simulations de chronoampérométrie au potentiel E^0 . (B) Variations simulées du rapport R/O avec la distance à l'électrode.

Tableau 3-4 Paramètres obtenus à partir de la simulation des CVs et des spectres d'impédances de la Figure 3-13.

pH	C^0 mM	C_{Red}/C^0 CV	βd	C_{Red}/C^0 EIS	E^0 V vs Ag/AgCl	R_s Ohm	C_{tot} $\mu F.cm^{-2}_{ECSA}$
3,16	0,484	0,98	12	0,875	0,211	55	$2,1 \pm 0,10$
4,99	0,441	0,95	11	0,89	0,208	65	$1,9 \pm 0,10$
7,23	0,413	0,98	10	0,75	0,221	75	$1,6 \pm 0,05$
8,94	0,413	0,9	9	0,65	0,22	80	$1,5 \pm 0,05$

Globalement la **Figure 3-13** démontre que la vitesse de transfert redox augmente à mesure que le pH augmente. Parallèlement, la charge de surface de la SAM-AUT diminue. La sonde redox étant neutre dans son état réduit, on peut donc exclure une quelconque influence d'interactions électrostatiques. Dans notre cas, on peut donc raisonnablement penser que l'augmentation de la vitesse de transfert provient d'une diminution de βd avec le pH (**Figure 3-15A**). Comme β est constant, ces variations impliquent une variation de l'épaisseur de la SAM avec le pH. On peut les expliquer de la manière suivante : à pH basique, la SAM est principalement terminée par des groupements $-NH_2$, non chargés et la structure de la SAM est similaire à celle de la **Figure 3-11B**. Par contre, à pH acide, les amines de surface deviennent NH_3^+ ce qui entraîne des répulsions électrostatiques entre les têtes moléculaires. On doit aussi compter avec l'adsorption et/ou la proximité d'espèces ioniques chargées négativement en solution, qui peuvent donc réduire l'énergie d'interaction électrostatique. On peut donc imaginer que la partie supérieure de la SAM se rigidifie à pH acide et que les chaînes se redressent (**Figure 3-16B**). Ce scénario expliquerait que distance d varie sensiblement avec le pH.

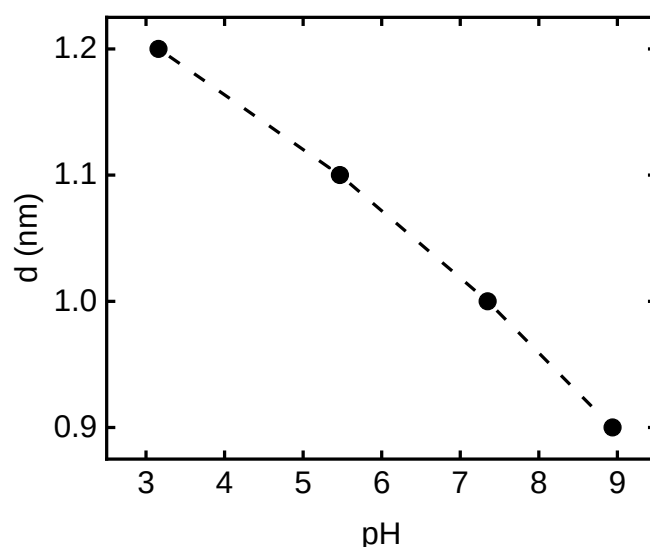


Figure 3-15 (A) Variations de l'épaisseur de la SAM d avec le pH. Les valeurs sont celles du **Tableau 3-4**.

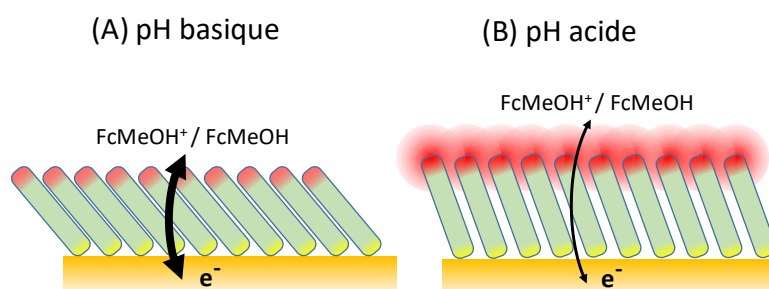


Figure 3-16 Représentation schématique expliquant l'origine de la variation de l'épaisseur $d(pH)$ de la SAM-AUT responsable des variations de la vitesse de transfert redox avec le pH de la solution. Voir texte pour plus de détails.

La diminution de l'épaisseur $d(pH)$ de la SAM-AUT avec le pH implique que la capacité de la SAM $C_{SAM} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d(pH)}$ augmente. Pourtant la capacité mesurée C_{tot} diminue comme le montre la **Figure 3-15B**. Il est à noter qu'un comportement analogue a été observé avec une SAM-COOH [24]. La capacité interfaciale mesurée augmente avec le pH à mesure que les groupements COOH perdent leurs protons. Les auteurs ont utilisé ces variations pour caractériser le pK de surface de leur surface sans apporter plus d'explication à leurs observations.

Nous allons essayer d'interpréter les variations de $C_{tot}(pH)$ en estimant $C_{SAM}(pH)$ et $C_H(pH)$ qui est la capacité de Helmholtz. Nous prenons pour la constante diélectrique d'une SAM-AUT la valeur $\epsilon_{SAM} = 3,5$ [25] et calculons $C_{SAM}(pH)$ avec la valeur de $d(pH)$ déterminée plus haut. En inversant la relation $\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{SAM}} + \frac{1}{C_H}$ on détermine $C_H(pH)$. La **Figure 3-17** montre que C_H (points bleus) augmente à mesure que le pH baisse, c'est-à-dire que les groupements de surface $-NH_2$ se protonent. En d'autres termes C_H augmente avec la charge de surface, ce qui rappelle le comportement observé par le groupe de Niki [24]. Ce comportement rappelle aussi l'augmentation de la capacité C_H avec la charge de surface lors de l'adsorption spécifique d'anions sur une électrode métallique [26]. Une augmentation de C_H avec la charge de surface de la SAM est donc plausible. Notre estimation doit être considérée comme qualitative. D'une part, elle dépend de la

valeur exacte de ϵ_{SAM} . D'autre part nous ne considérons pas que ϵ_{SAM} peut évoluer avec la structure de la SAM-AUT. Une augmentation de ϵ_{SAM} vers les pH acides réduirait l'amplitude des variations de C_{H} . Inversement, une diminution de ϵ_{SAM} vers les pH acides augmenterait l'amplitude des variations de C_{H} .

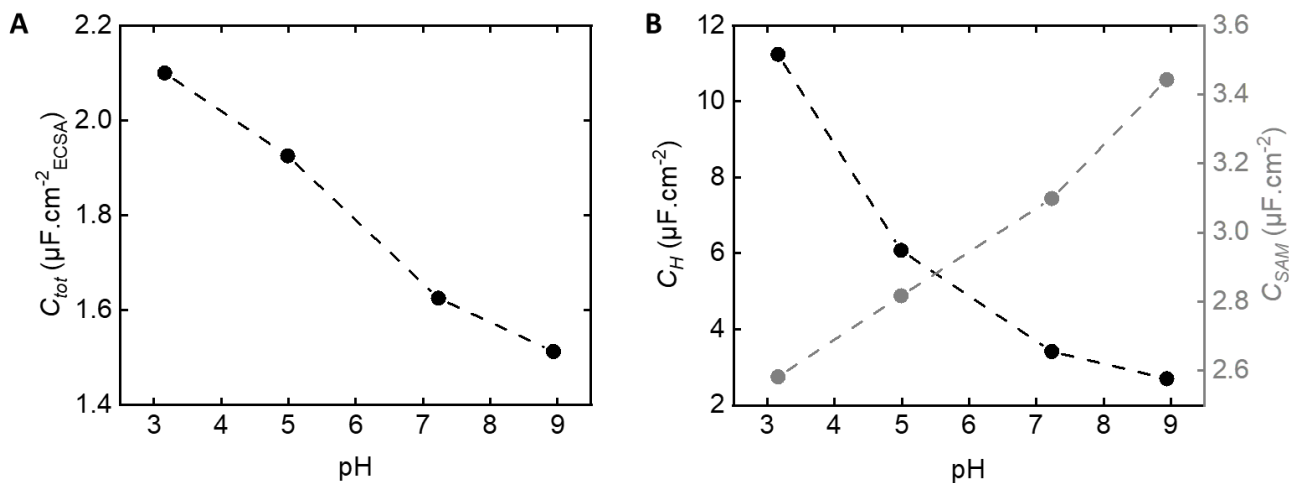


Figure 3-17 (A) Variations de C_{tot} avec le pH. (B) Estimations de C_{SAM} (points noirs) calculée avec $\epsilon_{\text{SAM}} = 3,5$ et la valeur de d issue de la simulation des CVs (cf. **Tableau 3-4**) et de C_{H} (points gris, échelle des y de droite).

3.2.3 Transfert redox : impact de la charge de la sonde redox

Dans cette partie, nous comparons le ratio $k_{\text{app}}/k^0 = \exp(-\beta d)$ pour deux sondes redox sur la même électrode Au/SAM-AUT. Le pH de la solution est environ 7. C'est-à-dire que la SAM est partiellement protonée d'après les caractérisations SERS in situ de Murgida et al. [18]. La **Figure 3-18** montre les CVs mesurés (courbes noires) mesurés avec la *même* électrode Au/SAM-AUT en contact avec une solution de FcMeOH (A) et de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (B). Le premier CV correspond à celui d'une SAM avec les chaînes inclinées au-delà de 30° . On fixe donc $\theta = 5 \times 10^{-5}$ car la simulation est peu sensible à ce paramètre. Un bon accord expérience / simulation (courbe rouge) est obtenu avec $\beta d = 10$ et avec $k_{\text{trou}} = k_{\text{FcMeOH}}^0 = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est une valeur typique pour ce type de SAM-AUT. Sachant que $\beta = 10 \text{ nm}^{-1}$, on en déduit $d = 1 \text{ nm}$. Le point très intéressant de cette figure est que le fort ralentissement du transfert redox pour $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Celui-ci va au-delà du simple effet tunnel. En effet pour simuler correctement le CV il faut prendre $\beta d = 15,5$ et $k_{\text{trou}} = 0,05 k_{\text{RuHex}}^0$ avec $k_{\text{RuHex}}^0 = 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont données dans le tableau **Tableau 3-5**.

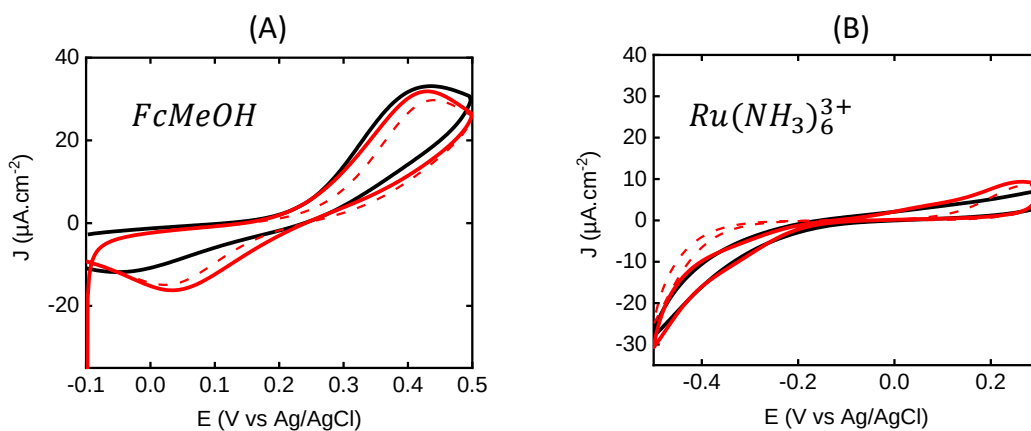


Figure 3-18 CVs enregistrés avec la même électrode plongée dans une solution de pH 7 contenant 0,29 mM FcMeOH (A) et 0,3 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (B). Vitesse de balayage : $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Le courant est

normalisé par la surface géométrique ($S_{\text{géo}} = 0,0707 \text{ cm}^2$). $[\text{KCl}] = 2 \text{ M}$. Les courbes noires sont expérimentales. Les courbes rouges continues sont les simulations avec les paramètres du **Tableau 3-5**. Les courbes rouges discontinues correspondent au courant traversant la SAM-AUT.

Tableau 3-5 Paramètres obtenus à partir de la simulation des CVs de la **Figure 3-18**

Solution	C^0	E^0	C_{Red}/C^0	βd	k^0	k_{trou}
	mM		CV		cm.s^{-1}	cm.s^{-1}
FcMeOH	0,291	0,226	0,9	10	2	2
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	0,3	-0,137	0,05	15,5	10	0,5

La **Figure 3-19** présente des hypothèses en vue des résultats issus des simulations pour ces deux CVs :

- Le fait que βd augmente significativement par rapport au cas du FcMeOH n'est évidemment pas de nature physique car, a priori, les caractéristiques de la SAM restent inchangées dans les deux mesures. Pour être certain que d reste inchangé, les mesures ont été réalisées au même pH. La valeur plus élevée de βd rend compte de l'impact des répulsions électrostatiques - entre la surface chargée positivement de la SAM et la charge +3 de la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ - sur la distance d'approche de la sonde redox (**Figure 3-19A**). Celle-ci est nettement plus grande pour la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ que pour la sonde neutre FcMeOH. C'est ce qui explique que la cinétique est environ 250 fois plus lente que prévue pour une barrière tunnel de 1 nm.
- Le fait que $k_{\text{trou}; \text{RuHex}} \ll k_{\text{RuHex}}^0$ alors que $k_{\text{trou}; \text{FcMeOH}} = k_{\text{FcMeOH}}^0$ suggère que la cinétique de transfert électronique au niveau des trous est également impactée par des répulsions électrostatiques (**Figure 3-19B**). Ceci nous permet d'estimer une dimension des trous : $2r_{\text{trou}} \leq 2\lambda_D + 2r_{\text{H}; \text{RuHex}}$ où λ_D est la longueur de Debye (0,2 nm, dans les conditions de l'expérience) et $r_{\text{H}; \text{RuHex}}$ est le rayon hydrodynamique du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ($r_{\text{H}; \text{RuHex}} = 0,28 \text{ nm}$).

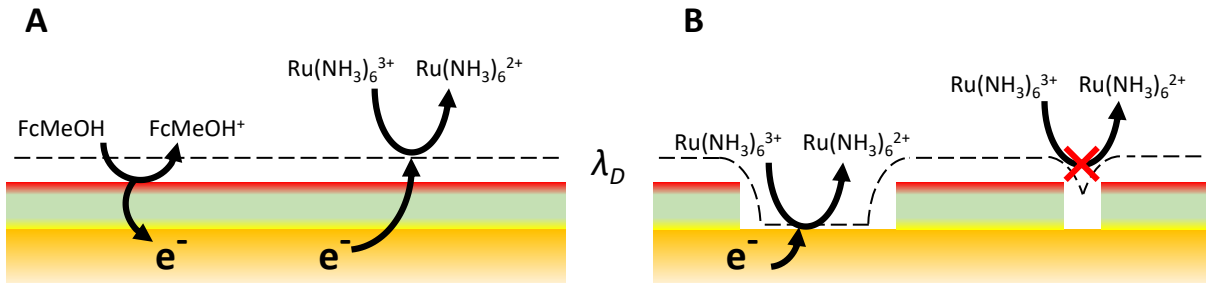


Figure 3-19 (A) Schéma de la surface Au/SAM-AUT en présence soit de FcMeOH, soit de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ à la surface. En raison des répulsions électrostatiques entre la sonde redox chargée positivement et les amines protonées, le plan de réaction du RuHex est éloigné. (B) Schéma de la surface Au/SAM-AUT présentant des trous en présence de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Pour des dimensions de trous inférieures à $(2\lambda_D + d_{\text{RuHex}})$, la cinétique de transfert est ralentie à cause des répulsions électrostatiques

3.2.4 Diagramme de zone pour une électrode Au/SAM : influence de d

Dans ce paragraphe nous présentons un diagramme de zone généralisé qui donne la forme des CVs d'électrodes d'or recouvertes d'une SAM composée de chaînes alcanes de différentes longueurs et avec un taux de couverture de trous variable. La **Figure 3-20**, montre la forme du CV dans l'espace des βd et θ (avec $k_{\text{Au}}^0 = 1 \text{ cm.s}^{-1}$, $D = 6,7 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $[\text{FcMeOH}] = 1 \text{ mM}$ et $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$). Les valeurs de βd varient entre 6 à 200, pour représenter le cas des chaînes courtes (environ six carbones) jusqu'à une barrière parfaitement

isolante. De gauche à droite le paramètre θ varie de 10^{-6} à 10^{-1} . La partie gauche représente une SAM extrêmement compacte, « idéale », tandis que la partie droite représente une SAM avec énormément de défauts (10% de l'électrode n'est pas couverte). Les zones en bleu (clair à foncé) correspondent au courant contrôlé par les trous. Les zones en orange (clair et foncé) correspondent au courant dominé par la SAM. Enfin, la zone verte représente une zone intermédiaire où le courant traverse la SAM et les trous dans des proportions équivalentes. Les CVs rouges correspondent à la contribution de la SAM au courant total.

- La partie haute du diagramme correspond au cas d'une électrode partiellement bloquée, comme dans le modèle Savéant-Amatore-Tessier [8]. Trois catégories de réponses peuvent être distinguées. La réponse en forme de sigmoïde ($\theta < 10^{-5}$, bleu clair) correspond à la réponse électrochimique d'un réseau de microélectrodes indépendantes. A l'inverse, si $\theta > 0,01$ (zone bleu foncé) le CV ressemble à celui d'une électrode nue. Pour des valeurs intermédiaires de θ (bleu) la réponse est celle d'une macroélectrode avec un transfert électronique lent. Dans cette zone la valeur de k_{app} est proportionnelle au taux de couverture θ .

- Si la SAM devient assez mince (zones en orange) une part plus ou moins importante du courant correspond à des électrons traversant la SAM par effet tunnel. Il n'est donc plus possible d'obtenir une information sur les trous. On obtient par exemple une réponse « Nernstienne » pour une SAM parfaite et d'épaisseur très faible (zone orange foncé). Un épaissement de la SAM ralentit le transfert électronique et fait apparaître une réponse du type B-V (zone orange clair). C'est seulement dans le régime intermédiaire (zone verte) que l'on peut obtenir à la fois des informations sur la SAM et les trous.

Au regard du nombre de zones et de leur ressemblance (zones orange clair/bleue, orange foncé/bleu foncé) il est important d'estimer au mieux dans quelle zone du diagramme l'on se trouve avant d'analyser les données. Les CVs examinés en **Figure 3-8** sont indiqués par deux étoiles dans le diagramme de zone. Il apparaît que chaque cas appartient bien à une zone distincte du diagramme.

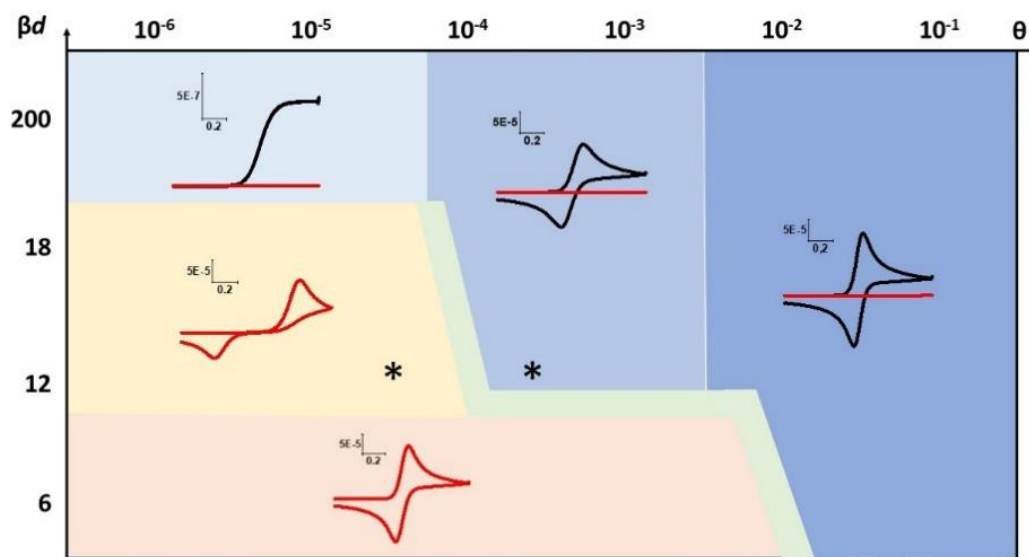


Figure 3-20 Diagramme de zone établi avec la simulation numérique et les paramètres avec $C_{red} = 1\text{mM}$, $r_{trou} = 10\text{ nm}$, $k^0 = 1\text{ cm.s}^{-1}$, $k_{SAM} = k^0 e^{-\beta d}$, $E^0 = 0\text{ V}$, $\eta = [-0,6 ; 0,6\text{ V}]$, $D = 6,7 \times 10^{-6}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $v = 50\text{ mV.s}^{-1}$. Les étoiles représentent les zones explorées dans la **Figure 3-8**.

3.3 Conclusions

Ce chapitre présente les effets d'un recouvrement de la surface de l'électrode d'or par une monocouche auto-assemblée d'AUT. Grâce à des mesures électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique et la spectroscopie électrochimique d'impédance et des modèles numériques, nous avons observé que l'adsorption de la SAM causait un ralentissement du transfert électronique du FcMeOH plus ou moins important en fonction de la qualité de la SAM et de la charge de surface induit par le pH de la solution. Pour des SAMs ayant des θ inférieurs à 5×10^{-5} , le courant observé est essentiellement issu d'un transfert par effet tunnel à travers la couche organique. Pour des θ supérieurs, le courant est partagé par un transfert au niveau des trous et à travers la SAM. Enfin, pour des θ supérieurs à 1×10^{-4} , le courant est principalement induit par un transfert au niveau des trous. Nous avons également mis en évidence que le pH de la solution induisait un réarrangement de la couche organique puis un ralentissement ou une augmentation du transfert électronique à travers la SAM, respectivement, si le pH est acide ou basique. Enfin, nous avons observé un effet permsélectif en fonction de la charge de la sonde redox en solution qui est causé par la charge de surface de la SAM.

3.4 Références

1. Velmurugan J, Sun P, Mirkin M V. Scanning Electrochemical Microscopy with Gold Nanotips: The Effect of Electrode Material on Electron Transfer Rates. *J Phys Chem C*. 2009;113(1):459-464. doi:10.1021/jp808632w
2. Krysiński P, Brzostowska-Smolka M. Three-probe voltammetric characterisation of octadecanethiol self-assembled monolayer integrity on gold electrodes. *J Electroanal Chem*. 1997;424(1-2):61-67. doi:10.1016/S0022-0728(96)04920-0
3. Cannes C, Kanoufi F, Bard AJ. Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy of ferrocenemethanol at monolayer and bilayer-modified gold electrodes. *J Electroanal Chem*. 2003;547(1):83-91. doi:10.1016/S0022-0728(03)00192-X
4. Miller C, Cuendet P, Grätzel M. Adsorbed ω -hydroxy thiol monolayers on gold electrodes: Evidence for electron tunneling to redox species in solution. *J Phys Chem*. 1991;95(2):877-886. doi:10.1021/j100155a072
5. Miller C, Grätzel M. Electrochemistry at ω -hydroxy thiol coated electrodes. 2. Measurement of the density of electronic states distributions for several outer-sphere redox couples. *J Phys Chem*. 1991;95(13):5225-5233. doi:10.1021/j100166a057
6. Georgescu NS, Scherson DA. Theoretical analysis of microelectrode arrays under forced convection. *J Electrochem Soc*. 2017;164(11):E3022-E3025. doi:10.1149/2.0011711jes
7. Karimian N, Ugo P. Recent advances in sensing and biosensing with. *Curr Opin Electrochem*. 2019;16:106-116. doi:10.1016/j.coelec.2019.04.026
8. Amatore C, Savéant JM, Tessier D. Charge transfer at partially blocked surfaces. A model for the case of microscopic active and inactive sites. *J Electroanal Chem*. 1983;147(1-2):39-51. doi:10.1016/S0022-0728(83)80055-2
9. Pireddu G, Svir I, Amatore C, Oleinick A. Interactive Competition Between Individual Diffusion Layers during Cyclic Voltammetry at Random Arrays of Band and Disk Electrodes: A Thorough Analysis Based on Global Simulations. *ChemElectroChem*. 2021;8(13):2356. doi:10.1002/celc.202100689
10. Gueshi T, Tokuda K, Matsuda H. Voltammetry at partially covered electrodes. Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry. *J Electroanal Chem*. 1979;101(1):29-38. doi:10.1016/S0022-

11. Gueshi T, Tokuda K, Matsuda H. Voltammetry at partially covered electrodes - Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1978;89(2):247-260. doi:10.1016/S0022-0728(78)80188-0
12. Gueshi T, Tokuda K, Matsuda H. Voltammetry at partially covered electrodes - Part III. Faradaic impedance measurements at model electrodes. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1979;101(1):29-38. doi:10.1016/s0022-0728(79)80076-5
13. Barsoukov E, Macdonald JR. Impedance Spectroscopy. 2007;125(1):180-188.
14. Finklea HO, Snider DA, Fedyk J, Sabatani E, Gafni Y, Rubinstein I. Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. *Langmuir.* 1993;9(12):3660-3667. doi:10.1021/la00036a050
15. Diao P, Guo M, Tong R. Characterization of defects in the formation process of self-assembled thiol monolayers by electrochemical impedance spectroscopy. *J Electroanal Chem.* 2001;495(2):98-105. doi:10.1016/S0022-0728(00)00424-1
16. García Raya D, Madueño R, Blázquez M, Pineda T. Formation of a 1,8-Octanedithiol Self-Assembled Monolayer on Au(111) Prepared in a Lyotropic Liquid-Crystalline Medium. *Langmuir.* 2010;26(14):11790-11796. doi:10.1021/la101976x
17. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem Rev.* 2005;105(4):1103-1170. doi:10.1021/cr0300789
18. Marmisollé WA, Capdevila DA, De La Llave E, Williams FJ, Murgida DH. Self-assembled monolayers of NH₂-terminated thiolates: Order, pK_a, and specific adsorption. *Langmuir.* 2013;29(17):5351-5359. doi:10.1021/la304730q
19. Molinero V, Calvo EJ. Electrostatic interactions at self assembled molecular films of charged thiols on gold. *J Electroanal Chem.* 1998;445(1-2):17-25. doi:10.1016/S0022-0728(97)00510-X
20. Degefa TH, Schön P, Bongard D, Walder L. Elucidation of the electron transfer mechanism of marker ions at SAMs with charged head groups. *J Electroanal Chem.* 2004;574(1):49-62. doi:10.1016/j.jelechem.2004.07.026
21. Pissinis DE, Linarez Pérez OE, Cometto FP, López Teijelo M. Preparation and characterization of self assembled monolayers of 2-mercaptopyridine on Au(111). *J Electroanal Chem.* 2014;712:167-177. doi:10.1016/j.jelechem.2013.11.013
22. Sanders W, Vargas R, Anderson MR. Characterization of Carboxylic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Scanning Electrochemical Microscopy. *Langmuir.* 2008;24(12):6133-6139. doi:10.1021/la704059q
23. Aureau D, Ozanam F, Allongue P, Chazalviel J-N. The Titration of Carboxyl-Terminated Monolayers Revisited: In Situ Calibrated Fourier Transform Infrared Study of Well-Defined Monolayers on Silicon. *Langmuir.* 2008;24(17):9440-9448. doi:10.1021/la801219u
24. Kakiuchi T, Iida M, Imabayashi SI, Niki K. Double-layer-capacitance titration of self-assembled monolayers of ω -functionalized alkanethiols on Au(111) surface. *Langmuir.* 2000;16(12):5397-5401. doi:10.1021/la991358f
25. Campiña JM, Martins A, Silva F. Selective permeation of a liquidlike self-assembled monolayer of 11-amino-1-undecanethiol on polycrystalline gold by highly charged electroactive probes. *J Phys Chem C.* 2007;111(14):5351-5362. doi:10.1021/jp0662146

26. Lipkowski J, Shi Z, Chen A, Pettinger B, Bilger C. Ionic adsorption at the Au(111) electrode. *Electrochim Acta*. 1998;43(19-20):2875-2888. doi:10.1016/S0013-4686(98)00028-0

4 CHAPITRE 4

Electrochimie sur une SAM-AUT active (avec des espèces redox adsorbées)

4.1 Introduction

L'électrochimie sur des SAMs électro-actives a été largement développée pour, entre autre, tester les théories du transfert électronique et aussi réaliser des capteurs [1]. Le couple redox peut être soit directement attaché à une molécule d'alcanethiol qui sert au dépôt de la SAM, soit greffé/adsorbé sur la SAM dans une étape de post-fonctionnalisation. Les sondes redox les plus couramment rencontrées sont des complexes métalliques du type ferrocène, ruthénium, osmium, qui sont des couples redox bien réversibles et rapides. D'autres sondes redox telles que les quinones et les anthracènes ont aussi été immobilisés sur des SAM. Une revue exhaustive des SAM électro-active est donnée avec la référence [2]. Tout comme nous avons vu au **Chapitre 3** que la SAM représente une barrière tunnel et qu'elle fait décroître la cinétique de transfert électronique avec des espèces redox en solution, il en va de même avec des espèces immobilisées. La cinétique de transfert électronique tunnel à travers la SAM décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la SAM. Augmenter la longueur de la chaîne alcane permet de diminuer la cinétique apparente de transfert électronique. Ainsi, une chaîne suffisamment longue doit rendre visible la cinétique de transfert électronique à des vitesses de balayage relativement modestes.

La réponse électrochimique dépend non seulement du couple redox immobilisé, mais aussi de la SAM sous-jacente (épaisseur, composition), de la SAM adjacente (courte, longue, chargée ou non), de la présence d'autres molécules redox (médiation) et d'ions (formation de pair d'ions) en solution. Ces différents paramètres peuvent affecter la position des pics, leur réversibilité et leur largeur. Plusieurs théories ont été développées afin d'expliquer l'effet de ces différents paramètres. Ces théories ont été testées avec des systèmes modèles où le groupe redox est attaché de manière covalente à la SAM. L'adsorption de sondes redox a été également beaucoup utilisée pour de petites protéines (ou fragments) telles que le cytochrome-c, la microperoxydase-11 ou encore l'azurin [3, 4].

Dans ce chapitre nous allons mettre en évidence l'adsorption de FeCN sur une SAM-AUT. Nous allons également tenter de caractériser avec des modèles phénoménologiques et microscopiques la nature des interactions entre les groupes FeCN adsorbés et la SAM. Nous allons notamment mettre en évidence le rôle majeur que jouent les interactions électrostatiques.

4.2 Résultats

4.2.1 Adsorption des ferrocyanures sur une SAM AUT

La **Figure 4-1** montre le CV d'une électrode Au/SAM-AUT mesuré dans une solution de 0,1 M NaF dont le pH est ajusté à 6,9 par ajout de HClO₄ (trait discontinu noir). Comme attendu seul un courant capacitif est mesuré. L'électrode est ensuite incubée pendant 5 min à 20°C dans une solution aqueuse

contenant 1 μM de $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ et 0,1 M NaF. Elle est soigneusement rincée avec de l'eau MilliQ, et un second CV est enregistré dans la solution de 0,1 M NaF à pH 6,9. Ce CV présente deux vagues de courant. Il est bien reproductible et on peut enregistrer au moins 10 CVs comme le montre la **Figure 4-1A**. Les deux vagues anodique et cathodique sont de forme gaussienne et elles sont écartées d'environ 8 mV. Le potentiel

$E_{1/2} = (E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}})/2 = 0,358 \text{ V}$ (où E_{pa} et E_{pc} sont les potentiels des pics anodique et cathodique). Cette valeur est nettement décalée (+ 258 mV) par rapport au $E^0 = 0,213 \text{ V}$ du couple redox en solution (trait pointillé vertical dans la **Figure 4-1A**). L'intensité des pics diminue de seulement 3% entre le premier et le 10^{ème} balayage (cf. **Figure 4-1A**) indiquant que la désorption est négligeable à l'échelle de temps de la mesure (10 – 20 minutes). Il est donc possible de réaliser plusieurs mesures de voltammétrie cyclique avec une quantité de FeCN adsorbée constante (à quelques % près).

Comme il n'y a pas d'espèces redox en solution, la seule réaction électrochimique possible est l'oxydo-réduction électrochimique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, comme l'explique le schéma de la **Figure 4-1B**. Le décalage entre la valeur de $E_{1/2}$ provient sans doute des interactions entre les sondes redox adsorbées et la surface. Cette valeur est considérée comme étant le potentiel standard apparent E_{ads}^0 du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6^{4-}$ adsorbé. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics est de 135 mV.

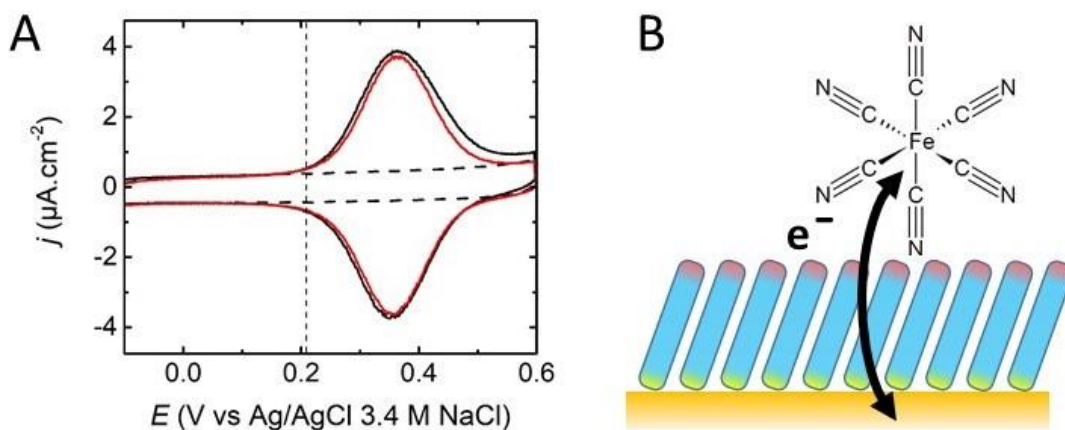


Figure 4-1 (a) CVs mesurés avec une électrode Au/SAM-AUT avant (trait noir discontinu) et après (traits continus) incubation pendant 5 min dans une solution $[\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] = 1 \mu\text{M}$, $[\text{NaF}] = 0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 6,9$. Les traits continus noir et rouge correspondent respectivement au 1^{er} et 10^{ème} balayage. $\nu = 200 \text{ mV.s}^{-1}$, $S_{\text{ECSA}} = 0,144 \text{ cm}^2$. Le trait vertical en pointillé indique le E^0 du couple $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ mesuré sur une électrode d'or nue avec le couple redox en solution. (b) Schéma illustrant l'oxydation et la réduction du FeCN immobilisé sur une électrode d'or couverte d'une SAM.

Les charges anodiques et cathodiques obtenues par intégration du courant faradique sont respectivement $2,4 \pm 0,1$ et $2,2 \pm 0,1 \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$. La source principale d'incertitude provient de la soustraction du courant capacitif. L'incertitude est estimée à partir de la dispersion des charges intégrées après soustraction de différentes lignes de base tracées manuellement. La loi de Faraday permet de convertir la charge (Q_{surf}) en une concentration surfacique (Γ) de ferri et ferrocyanures immobilisés.

$$Q_{\text{surf}} = nF\Gamma \quad \text{Eq. 4-1}$$

Le diamètre d'une molécule de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,6 nm) étant plus petit que l'échelle de la rugosité, nous considérons la surface réelle de l'électrode (ou ECSA) pour le calcul des concentrations de surface. Avec la valeur moyenne de $Q_{\text{surf}} = 2,3 \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et $n = 1$ on détermine une concentration surfacique de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \Gamma = 23,8 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ (soit $14,3 \times 10^{12} \text{ molecules.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$). Cette densité surfacique correspond à environ 10 % de la densité moléculaire d'une monocouche compacte d'AUT.

La **Figure 4-2A** montre l'influence de la vitesse de balayage du potentiel. Les variations de la densité de courant de pic (j_{pic}) et le potentiel (E_{pic}) des pics anodiques (points rouges) et cathodiques (point noirs) respectivement sont tracés en **Figure 4-2B** et **Figure 4-2C**. Les droites en trait pointillé sur la **Figure 4-2B** sont les régressions linéaires des points expérimentaux. La qualité de ces régressions linéaires ($R^2 > 0,999$ dans les deux cas) montre que la densité de courant de pic varie linéairement avec la vitesse de balayage, comme on devait s'y attendre pour un couple redox immobilisé à la surface. L'écart entre les pics anodique et cathodique varient entre 5 et 10 mV sur la gamme de vitesse de balayage de 0,5 à 0,05 mV.s^{-1} . Le fait que la forme des CVs et l'écart entre les pics ne changent pas en fonction de la vitesse de balayage indique que la cinétique du transfert électronique est plus rapide que le temps caractéristique de la mesure, c'est-à-dire que la réaction redox est toujours à l'équilibre (souvent appelé système « Nernstien »). Les charges anodique et cathodique obtenues par intégration des courants de pics (après soustraction du courant capacitif) sont indépendantes de la vitesse de balayage (cf. **Figure 4-2D**). La valeur moyenne de $Q_{moy} = 2 \mu\text{C.cm}^{-2}_{ECSA}$ correspond à $\Gamma = 20,7 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}_{ECSA}$.

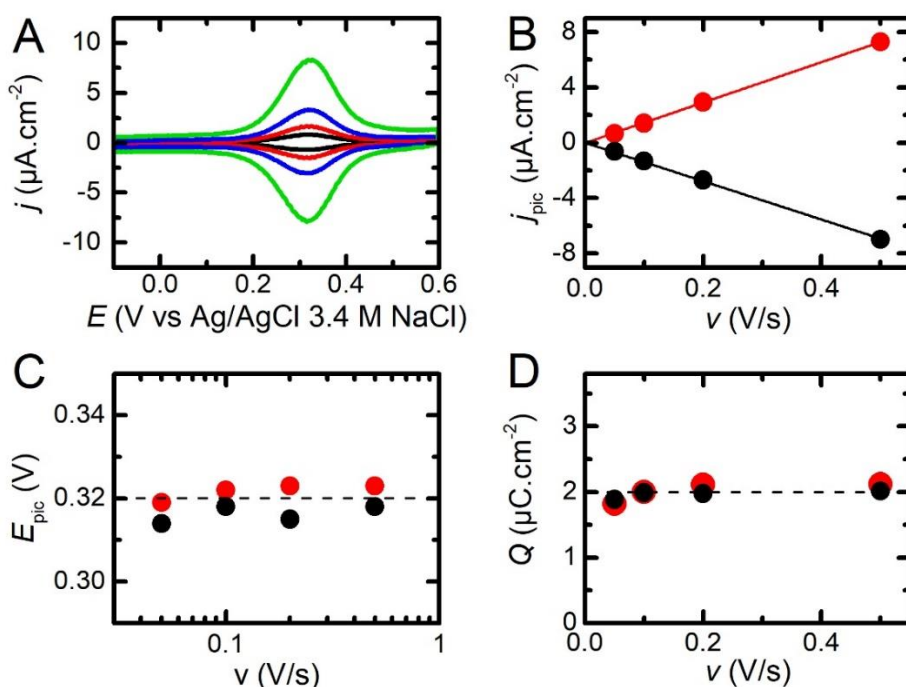


Figure 4-2. (A) CVs enregistrés avec différentes vitesses de balayage avec une électrode Au/SAM-AUT modifiée par adsorption de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Les traits noir, rouge, bleu et vert correspondent respectivement à une vitesse de 50, 100, 200 et 500 mV.s^{-1} . (B) Densité de courant des pics anodiques (cercle rouge) et cathodiques (cercle noir) en fonction de la vitesse de balayage. Les droites sont des régressions linéaires avec des coefficients directeurs de $14,6 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s.V}^{-1}$ ($R^2 = 0,9994$) et $-13,8 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s.V}^{-1}$ ($R^2 = 0,9997$). L'ordonnée à l'origine est forcée à zéro dans les deux cas. (C) Potentiel des pics anodiques (cercle rouge) et cathodiques (cercle noir) en fonction de la vitesse de balayage tracé en échelle semi-logarithmique. Le trait horizontal en pointillé indique la position (0,318 V) du $E_{1/2}$ moyennée sur les quatre vitesses de balayage. (D) Charge anodique (cercle rouge) et cathodique (cercle noir) obtenue par intégration des pics aux différentes vitesses de balayage. Le trait en pointillé indique la valeur moyenne des huit points expérimentaux à $2,0 \mu\text{C.cm}^{-2}$. $[\text{NaF}] = 0,1 \text{ M}$ et $\text{pH} = 6,5$.

4.2.2 Influence de la composition de la solution sur l'adsorption et le comportement électrochimique des espèces adsorbées

La **Figure 4-3A** montre une série de CVs obtenus dans les conditions de la **Figure 4-1**, mais avec une concentration croissante de $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$. La durée d'incubation est 5-10 min. Tous ces CVs sont stables pendant plusieurs dizaines de minutes. L'augmentation de l'intensité des vagues de courant indique un accroissement de la densité surfacique des espèces redox immobilisées. L'isotherme d'adsorption, calculée

à partir de la charge mesurée sous les vagues de courant, est tracée en **Figure 4-3B**. Sa forme rappelle celle d'une isotherme de Langmuir. Ce point sera discuté en détail plus loin.

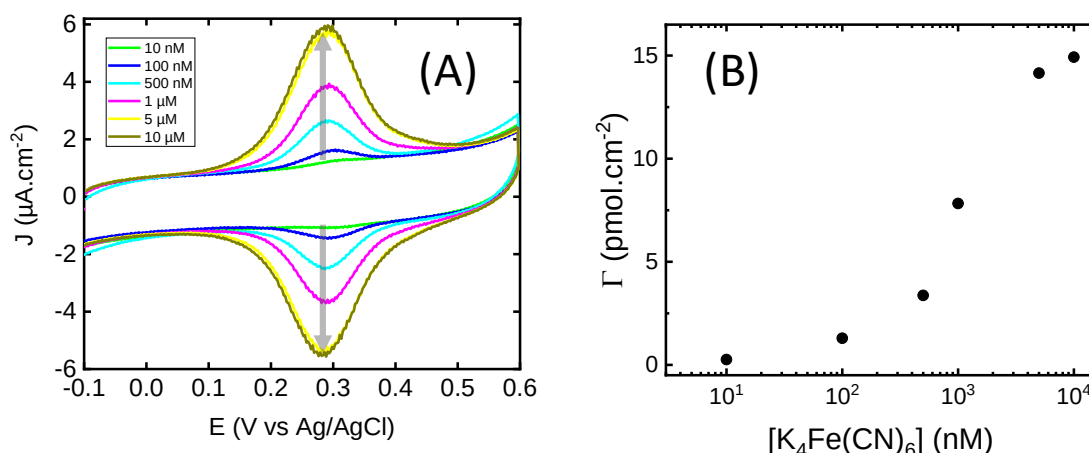


Figure 4-3 (A) Série de CVs (200 mV.s^{-1}) enregistrés dans une solution 0.1 M NaF pH 7 avec une électrode Au-SAM immergée 5-10 min dans une solution de $K_4Fe(CN)_6$ de concentration variable, comme indiqué dans la figure. La surface réelle $S_{ECSA} = 0.162 \text{ cm}^2$. (B) Concentration de surface de $K_4Fe(CN)_6$ adsorbés en fonction de la concentration en solution.

Pour étudier l'influence de la charge de surface sur l'adsorption du $K_4Fe^{II}(CN)_6$, nous avons examiné l'influence du pH de la solution d'incubation. La **Figure 4-4A** montre une série de CVs mesurés dans une solution 0,1 M NaF avec la même électrode incubée successivement dans des solutions de 1 μM $K_4Fe^{II}(CN)_6$ dans 0,1 M NaF avec un pH décroissant entre 10,2 et 5,2 (le pH est ajusté par ajout de HF/NaOH concentré). La force ionique est maintenue à 100 mM pour tous les pH. L'électrode est incubée pendant 5 min. Nous observons que l'intensité des pics dépend fortement du pH de la solution d'incubation, ce qui indique, que la densité surfacique des espèces redox immobilisées est une fonction de la charge de surface. En effet, celle-ci augmente à mesure que les groupements $-NH_2$ (pH 10,2) se protonent et deviennent $-NH_3^+$ à pH acide. La **Figure 4-4B** montre les variations de Γ avec le pH. La **Figure 4-4C** donnent les caractéristiques (position et largeur à mi-hauteur) des vagues de courant. Le potentiel de pic est à peu près constant (0,270 V) si $5,2 < \text{pH} < 9,3$. On constate une diminution franche de 20 mV lorsque le pH passe à 10,2. La FWHM est relativement constante (145 mV) entre pH 5,2 et 9,3 et elle diminue à 93 mV à pH 10,2. Ce point sera discuté plus loin.

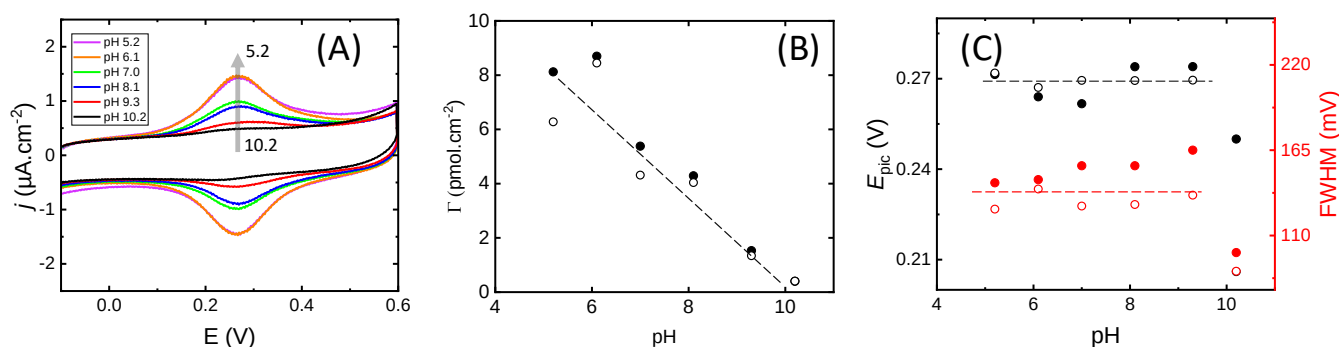


Figure 4-4 (A) Série de CVs (200 mV.s^{-1}) enregistrés dans une solution 0,1 M NaF avec une électrode Au/SAM-AUT immergée 5-10 min dans une solution de 1 μM $K_4Fe(CN)_6$ de pH variable, comme indiqué dans la figure. La surface réelle $S_{ECSA} = 0,160 \text{ cm}^2$. (B) Concentration de surface de $K_4Fe(CN)_6$ adsorbés en fonction du pH. (C) Caractéristiques des vagues de courant anodique (symboles pleins) et cathodique (symboles vides).

Nous avons aussi étudié l'influence de la force ionique de la solution NaF (pH 7) sur le transfert de charges avec les espèces redox immobilisées (**Figure 4-5**). Lorsque la force ionique diminue de 100 mM à 1 mM, les pics se déplacent vers la droite (de 292 à 335 mV) et leur intensité diminue (avec un léger élargissement). Entre le premier et le dernier CV à [NaF] = 100 mM, la concentration de ferrocyanure baisse de 38%, signe qu'une partie des espèces redox ont désorbé au cours de l'expérience. Néanmoins, la position des pics du premier et du dernier CV est très proche. Le déplacement des pics est donc bien relié à la variation de la force ionique et non à une variation de Γ au cours de la mesure.

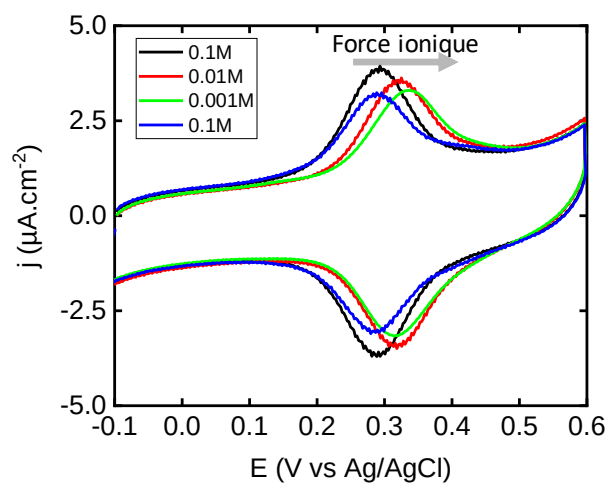


Figure 4-5 Série de CVs (200 mV.s^{-1}) enregistrés dans une solution NaF pH 7 de force ionique variable, comme indiqué dans la figure. L'électrode Au-SAM préalablement a été immergée 5 min dans une solution de $1 \mu\text{M K}_4\text{Fe(CN)}_6$ de pH 7. La surface réelle $S_{\text{ECSA}} = 0,163 \text{ cm}^2$.

4.2.3 Médiation électrochimique :

Dans cette partie, nous allons faire usage de nos électrodes Au/SAM-AUT modifiées par adsorption d'espèces ferrocyanures pour étudier la médiation électrochimique avec le FcMeOH en solution. La **Figure 4-6** montre les CVs des électrodes après incubation dans des solutions 10 nM (courbe rouge) et 1 μM (courbe noire) de $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ dans NaF (pH 7). L'objectif a été de faire varier la densité surfacique des ferrocyanures adsorbés. Il y a $3 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et $18 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ de ferrocyanure pour respectivement les courbes rouge et noire. Chaque électrode a été ensuite mise en contact avec une solution de 0,5 mM FcMeOH (80% de forme réduite) dans 0,1 M NaF (pH 7). Les CVs correspondant (**Figure 4-6B**) démontrent la médiation exercée par les espèces redox adsorbées, qui sera discutée en détails plus loin. Il est à noter qu'en l'absence de ferrocyanures adsorbés, le CV des deux électrodes Au/SAM-AUT est similaire à celui de la **Fig. 3-6B**.

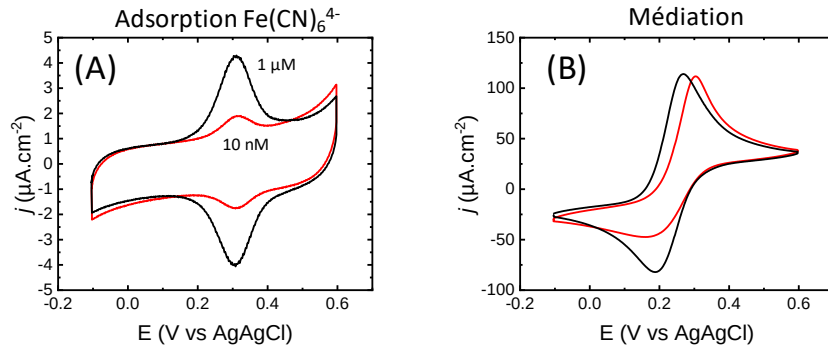


Figure 4-6 (A) CVs enregistrés avec une même électrode dans des solutions de NaF pH 7,0 après successivement 5 min d'incubation dans une solution [NaF] = 0,1 M pH = 7 contenant 10 nM de ferrocyanure (courbe rouge) et 1 μM de ferrocyanure (courbe noire). (B) CVs enregistrés avec l'électrode incubée comme indiquée en (A) dans une solution de NaF pH 7,0 contenant 0,09 mM de FcMeOH⁺ et 0,36 mM de FcMeOH. Il est à noter le CV des électrodes Au/SAM-AUT est similaire à celui de la **Fig. 3.6B** en l'absence de ferrocyanures adsorbés.

4.3 Discussion

4.3.1 Modélisation de la réponse électrochimique d'un monocouche de ferrocyanures

Nous allons maintenant nous intéresser à la simulation d'un voltammogramme complet pour un couple redox immobilisé. Nous nous limiterons aux modèles traitant le cas d'un transfert électronique rapide [5]. Les modèles traitant le cas d'un transfert électronique lent à l'aide de modèle cinétique de Butler-Volmer et Chidsey-Marcus-Hush peuvent être trouvés dans les références suivantes [6, 7]. Parmi les modèles de SAM électro-active « Nernstienne » nous comparerons quatre modèles (i, ii, iii et iv) reposant sur des hypothèses différentes et discuterons lequel est le plus apte à décrire nos observations.

4.2.3.a) Absence d'interactions entre les FeCN adsorbés (type « Langmuir ») : modèle (i)

Laviron a modélisé la réponse électrochimique d'un système redox où des espèces oxydées (O) et réduites (R) sont irréversiblement immobilisées sur l'électrode et sont absentes de la solution [8]. Attention ce modèle ne décrit pas l'équilibre d'adsorption d'une espèce en solution sur une surface, même si l'on retrouve souvent des références à l'isotherme de Langmuir. La relation entre le potentiel de l'électrode, et la concentration des espèce O et R à la surface de l'électrode est donnée par :

$$E = E_{\text{ads}}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\Gamma_O}{\Gamma_R} \right) \quad \text{Eq. 4-2}$$

où Γ_O et Γ_R sont respectivement les concentrations de surface des formes oxydées et réduites du couple redox. Le courant faradique en fonction du potentiel, obtenu en dérivant l'Eq. 4-2., est

$$j = \frac{n^2 F^2}{RT} v \Gamma \frac{e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{\text{ads}}^{0'})}}{\left\{ 1 + e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{\text{ads}}^{0'})} \right\}^2} \quad \text{Eq. 4-3}$$

avec $\Gamma = \Gamma_O + \Gamma_R$ la quantité totale de molécule redox adsorbées sous la forme oxydée et réduite. Le potentiel standard apparent du couple redox adsorbé peut être exprimé en fonction de celui du couple en solution en considérant le cycle thermodynamique montré en **Figure 4-7A**. Dans ce cycle, les espèces ferricyanures et ferrocyanures peuvent s'adsorber sur des sites de surface de manière réversible avec respectivement des constantes d'adsorption K_O^{ads} et K_R^{ads} définies par

$$K_{O/R}^{ads} = e^{-\frac{\Delta G_{O/R}^0}{RT}} \quad \text{Eq. 4-4}$$

où $\Delta G_{O/R}^0$ est le gain d'enthalpie libre associé à l'adsorption de l'espèce O ou R. Le potentiel standard apparent du couple adsorbé s'écrit alors

$$E_{ads}^{0'} = E_{sol}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln(\mu) \quad \text{Eq. 4-5}$$

$$\mu = \frac{K_O^{ads} \Gamma_O^{max}}{K_R^{ads} \Gamma_R^{max}} \quad \text{Eq. 4-6}$$

où Γ_O^{max} et Γ_R^{max} sont respectivement les concentrations surfaciques maximales des formes oxydées et réduites. Tandis que les concentrations surfaciques maximales des deux formes du couple redox sont généralement égales, les constantes d'adsorption peuvent varier largement. Une valeur de $\mu > 1$ indique que l'espèce oxydée est plus fortement adsorbée que l'espèce réduite. Une valeur de $\mu < 1$ indique que l'espèce réduite est plus fortement adsorbée que l'espèce oxydée. L'Eq. 4-3 peut être réécrite en fonction du potentiel standard du couple en solution $E_{sol}^{0'}$ et du facteur μ comme suit :

$$j = \frac{n^2 F^2}{RT} v \Gamma \frac{\mu e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{sol}^{0'})}}{\left\{ 1 + \mu e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{sol}^{0'})} \right\}^2} \quad \text{Eq. 4-7}$$

Le CV ne permet pas de déterminer à la fois K_O^{ads} et K_R^{ads} mais seulement leur rapport. L'intensité, la position et la FWHM des pics sont données par les équations suivantes [6] :

$$j_{pic} = v \frac{n^2 F^2 \Gamma}{4RT} \quad \text{Eq. 4-8}$$

$$E_{pic} = E_{ads}^{0'} = E_{sol}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln(\mu) \quad \text{Eq. 4-9}$$

$$FWHM \approx 3,53 \frac{RT}{nF} \quad \text{Eq. 4-10}$$

La **Figure 4-7B** montre un ajustement (trait rouge) de l'Eq. 4-7 sur le CV expérimental (trait noir) de la **Figure 4-1A** auquel on a soustrait le courant capacitif. La concentration surfacique expérimentale de ferrocyanures est $\Gamma = 23,8 \text{ pmol.cm}^{-2}_{ECSA}$. Le CV a été calculé avec les paramètres indiqués dans la légende de la figure. Sa forme en cloche et la position des pics reproduisent le CV expérimental. Néanmoins, les vagues du courant calculé sont plus étroites et plus hautes qu'expérimentalement. Les largeurs à mi-hauteur (FWHMs) théoriques et expérimentales valent respectivement 90 mV et 131 mV. Les intensités des pics (anodique : + et cathodique : -) théoriques et expérimentales valent respectivement $\pm 4,46$ et $\pm 3,20 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$. Il est aussi à noter que l'Eq. 4-9 prévoit un écart $\Delta E_p = 0$ entre les pics anodiques et cathodiques, alors que la valeur expérimentale est 7 mV.

Concernant la position des pics, si l'on considère que le potentiel standard du couple adsorbé est $E_{ads}^{0'} = E_{1/2}$ alors l'ajustement de l'Eq. 4-7 montré en **Figure 4-7B** (CV rouge) permet de déterminer une valeur de μ égale à 282. Cette valeur indique que la forme réduite est 282 fois plus stable sur la SAM que la forme oxydée. Ceci peut s'expliquer par des interactions électrostatiques attractives plus fortes entre la surface chargée positivement et la forme réduite du couple redox adsorbé.

Concernant l'élargissement des pics, celui est important et ce qui n'est pas sans conséquence. En effet, la quantité de FeCN adsorbés étant constante, un élargissement du pic entraîne une diminution de l'intensité de pic. L'Eq. 4-8 ne doit donc pas être utilisée pour déterminer la concentration surfacique à partir de la seule mesure de j_{pic} en fonction de v (comme montré en **Figure 4-2B**). En effet, la régression linéaire des

courants de pics en fonction de ν donne une concentration surfacique de FeCN de 15,1 pmol.cm⁻² (moyenne sur les pics anodique et cathodique) alors que la valeur expérimentale déterminée par intégration des pics est 36% plus grande. Une FWHM supérieure à celle théorique (Eq. 4-10) est communément rencontrée pour des SAMs électro-actives et il est donc prudent de recourir à l'intégration des pics plutôt que d'employer l'Eq. 4-8. Nous allons maintenant examiner les améliorations possibles pour expliquer les observations.

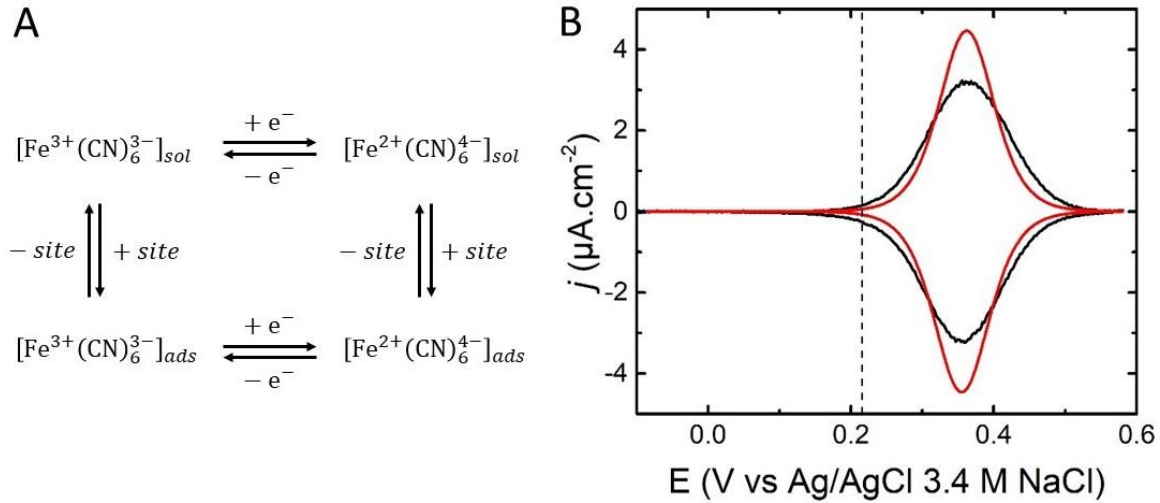


Figure 4-7 (A) Cycle thermodynamique représentant les équilibres d'adsorption/désorption (flèches verticales) et oxydation/réduction (flèches horizontales) du ferro/ferricyanure sur une surface et en solution. (B) Le voltammogramme expérimental est celui de la **Figure 4-1A** (courbe noire) auquel on a soustrait le courant capacitif. Pour cette électrode $\Gamma = 23,8 \text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$; $\nu = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $[\text{NaF}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 6,9$. Le CV rouge est un ajustement (par un algorithme Levenberg-Marquand) de l'Eq. 4-7 sur la courbe noire. Les paramètres $\nu = 0,2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{max}} = 23,8 \text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et $E^{0'} = 0,213 \text{ V}$ sont fixés. Le paramètre ajusté $\mu = 282$ ($R^2 = 0,884$). Le trait vertical en pointillé indique la position de $E^{0'}$.

4.2.3.b) Influence d'une dispersion de $E_{\text{ads}}^{0'}$: modèle (ii)

La première idée est une dispersion de $E_{\text{ads}}^{0'}$ induite, par exemple, par l'existence de différents microenvironnements à la surface de la SAM. Une distribution Gaussienne de $E^{0'}$ a été utilisée par Hillman pour expliquer l'élargissement des CVs obtenus avec des multicouches de thionine, où l'environnement peut varier en fonction de la position des thionines dans la couche [9]. Bowden a lui aussi utilisé une distribution Gaussienne pour décrire l'élargissement des CVs d'une monocouche de cytochromes-c physisorbés. Une distribution aléatoire de l'orientation du cytochrome a été avancée pour justifier une distribution de $E_{\text{ads}}^{0'}$ [10]. Enfin, Rowe et al. [11] ont aussi mis en évidence qu'une dispersion Gaussienne de $E_{\text{ads}}^{0'}$ augmente la FWHM des pics en voltammétrie pour une cinétique de transfert électronique lente.

Etant donné que la forme des pics anodique et cathodique est symétrique nous supposons que la dispersion Gaussienne est centrée autour de $E_{\text{ads},0}^{0'}$ avec une certaine déviation standard SD. Cette fonction est donnée par l'équation :

$$f(E_{\text{ads}}^{0'}) = \frac{1}{SD\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E_{\text{ads}}^{0'} - E_{\text{ads},0}^{0'})^2}{2SD^2}} \quad \text{Eq. 4-11}$$

Comme schématisé sur la **Figure 4-8A**, le CV résultant de toutes les populations de $E_{\text{ads}}^{0'}$ est obtenu en intégrant l'Eq. 4-11 sur toutes les valeurs de $E_{\text{ads}}^{0'}$

$$j(E) = \frac{n^2 F^2}{RT} v \Gamma \int_{-\infty}^{+\infty} f(E_{\text{ads}}^{0'}) \frac{e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{\text{ads}}^{0'})}}{\left\{1 + e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{\text{ads}}^{0'})}\right\}^2} dE_{\text{ads}}^{0'} \quad \text{Eq. 4-12}$$

Cette équation décrit le produit de convolution de l'Eq. 4-3 par une Gaussienne (aussi connue sous le nom de transformée de Weierstrass). Il n'y a pas de solution analytique dans ce cas. Il est néanmoins possible de trouver une solution numérique. La concentration totale de molécules adsorbées est distribuée par la fonction Gaussienne mais reste constante, égale à Γ_{max} car l'aire de la Gaussienne est égale à un. La largeur du CV après convolution ne dépend que de la largeur de la Gaussienne et est indépendante du taux de couverture. L'intensité du pic est donc proportionnelle à la quantité de molécules adsorbées. Le potentiel de pic est centré sur le centre de la Gaussienne.

La **Figure 4-8B** compare le voltammogramme expérimental de la **Figure 4-7B** (trait noir) et l'Eq. 4-12 (trait rouge) avec les paramètres expérimentaux : $v = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{max}} = 23,8 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et les paramètres ajustés $E_{\text{ads}}^{0'} = 0,358 \text{ V}$ et $\text{SD} = 40,6 \text{ mV}$. L'accord est excellent. L'intérêt de ce modèle (ii) est qu'il permet de représenter n'importe quelle forme de CV en utilisant une distribution adéquate de $E_{\text{ads}}^{0'}$. Il est néanmoins difficile de prouver expérimentalement cette distribution. Van Duyne a utilisé des mesures de Single Molecule Surface Enhanced Resonant Raman Spectroscopy sur de la Rhodamine 6G pour déterminer, par Raman, le potentiel auquel se réduit une molécule unique [12]. La distribution de potentiel de réduction mesurée sur plusieurs molécules de Rhodamine adsorbées sur une surface d'ITO fait apparaître une FWHM $> 200 \text{ mV}$! Cette largeur est attribuée à l'existence d'une distribution de sites d'adsorption ayant des $\Delta G_{\text{O/R}}^0$ différents. Cette situation est équivalente à distribuer le $E_{\text{ads}}^{0'}$.

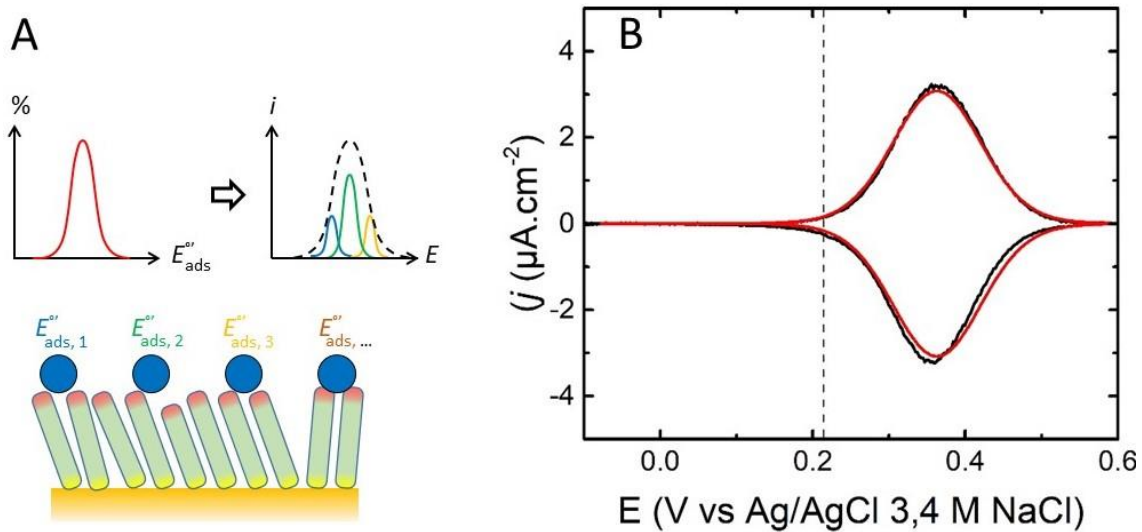


Figure 4-8 Influence d'une distribution de $E_{\text{ads}}^{0'}$. (A) Décomposition du CV selon une somme de CVs correspondants à des populations d'espèces redox adsorbées sur différents sites de surface de la SAM. (B) Le CV expérimental de la **Figure 4-1A** (courbe noire) auquel on a soustrait le courant capacitif. Pour cette électrode $\Gamma = 23,8 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$; $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$; $[\text{NaF}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 6,9$. Le CV rouge est obtenu à partir de l'Eq. 4-12 avec les paramètres expérimentaux $\Gamma = 23,8 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$, $v = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$. $E_{\text{ads}}^{0'} = 0,358 \text{ V}$ et $\text{SD} = 40,6 \text{ mV}$ sont ajustés. La valeur de SD a été initialement estimée en déconvoluant le CV expérimental en une somme de fonctions Gaussiennes. Sur le CV retour la différence de position entre l'expérience et la théorie vient de la valeur constante de $E_{\text{ads}}^{0'}$ utilisée pour l'ajustement sur les pics anodique et cathodique tandis qu'expérimentalement ces derniers sont décalé d'environ 7 mV. Le trait vertical en pointillé indique la position de $E^{0'}$.

4.2.3.c) Prise en compte des interactions entre FeCN adsorbés (type « Frumkin ») : modèle (iii)

Dans ce modèle on suppose une seule valeur de $E_{\text{ads}}^{0'}$ et on considère des interactions latérales entre adsorbats, comme schématisé en **Figure 4-9A**. Celles-ci sont décrites par les termes d'énergie

d'interactions, a , qui varie linéairement avec le taux de couverture de l'électrode (modèle de type « Frumkin »). Ce modèle ne donne pas d'information sur la nature des interactions (électrostatiques, dipôle-dipôle). Ce modèle initialement développé par Laviron [13] a été étendu par Tokuda [14] puis Levillain [15] pour inclure la possibilité d'une distribution non-aléatoire des espèces redox. En présence d'interactions latérales l'équation de Nernst devient :

$$e^{\frac{nF}{RT}(E-E_{\text{ads}}^0)} = \frac{\theta_0}{\theta - \theta_0} e^{\frac{nF}{RT}\left(-2\frac{\Phi(\theta)}{\theta}(G\theta_0 + (a_{\text{OR}} - a_{\text{RR}}))\right)} \quad \text{Eq. 4-13}$$

où $\theta = \Gamma/\Gamma_{\text{max}}$ représente le taux d'occupation de tous les sites d'adsorption (Γ_{max}) tandis que $\theta_0 = \Gamma_0/\Gamma_{\text{max}}$ représente le taux d'occupation des sites par l'espèce O uniquement. Le taux d'occupation des sites par l'espèce R est défini de la même manière et donc $\theta_0 + \theta_R = \theta$. Le terme $G = a_{\text{OO}} + a_{\text{RR}} - 2a_{\text{OR}}$ où les termes a_{OO} , a_{RR} , a_{OR} sont des paramètres d'interactions (sans dimension) entre respectivement O et O, R et R, et O et R. Le paramètre $\Phi(\theta)$ est égal à θ pour une distribution parfaitement aléatoire et est supérieur à θ pour une surface ségrégée. Le voltammogramme prend la forme :

$$j = \frac{n^2 F^2}{RT} v \Gamma_{\text{max}} \frac{\theta_0(\theta - \theta_0)\theta}{\theta^2 - 2G\Phi(\theta)(\theta - \theta_0)} \quad \text{Eq. 4-14}$$

L'Eq. 4-14 ne permet pas d'exprimer le taux de couverture comme une fonction du potentiel de l'électrode de travail. Elle est donc peu pratique pour l'ajustement de courbes expérimentales par une méthode itérative. Alévêque et Levillain ont proposé une approximation qui permet d'exprimer le courant en fonction du potentiel de l'électrode [16] :

$$j = \frac{n^2 F^2}{RT} v \frac{\Gamma e^X}{(1 + e^X)^2 - 2G\Phi(\theta)e^X} \quad \text{Eq. 4-15}$$

$$X = \frac{nF}{RT}(E - E_{\text{ads}}^0) + \frac{2G\Phi(\theta)}{1 + e^{\frac{nF}{RT}\frac{E-E_{\text{pic}}}{1-0,4G\Phi(\theta)}}} - G\Phi(\theta) \quad \text{Eq. 4-16}$$

L'intensité, la position et la FWHM du pic sont décrites par les équations suivantes :

$$j_{\text{pic}} = v \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{\Gamma}{4 - 2G\Phi(\theta)} \quad \text{Eq. 4-17}$$

$$E_{\text{pic}} = E_{\text{ads}}^0 + \frac{RT}{nF}(a_{\text{RR}} - a_{\text{OO}})\Phi(\theta) \quad \text{Eq. 4-18}$$

$$FWHM = \frac{2RT}{nF}(1 - 0,4G\Phi(\theta)) \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{G\Phi(\theta) - 2}{G\Phi(\theta) - 4}}}{1 - \sqrt{\frac{G\Phi(\theta) - 2}{G\Phi(\theta) - 4}}} \right) \quad \text{Eq. 4-19}$$

Le paramètre $G\Phi(\theta)$ définit la forme du pic. Une valeur négative indique des interactions répulsives et un élargissement du pic. Une valeur positive correspond à des interactions attractives et produit une contraction du pic. Au-delà de $[-2 ; 2]$ la fonction présente une singularité. La position du pic dépend du facteur $(a_{\text{RR}} - a_{\text{OO}})\Phi(\theta)$. L'existence d'interactions latérales différentes entre OO et RR va donc induire un déplacement du pic proportionnel au taux de couverture.

La **Figure 4-9B** compare le CV expérimental de la **Figure 4-7B** (trait noir) et l'ajustement de l'Eq. 4-14 pour une valeur de $G\Phi(\theta) = -0,82$. L'accord avec la courbe expérimentale est excellent ($R^2 = 0,999$). La valeur négative de $G\Phi(\theta)$ indique l'existence d'interactions répulsives entre les molécules de ferrocyanure.

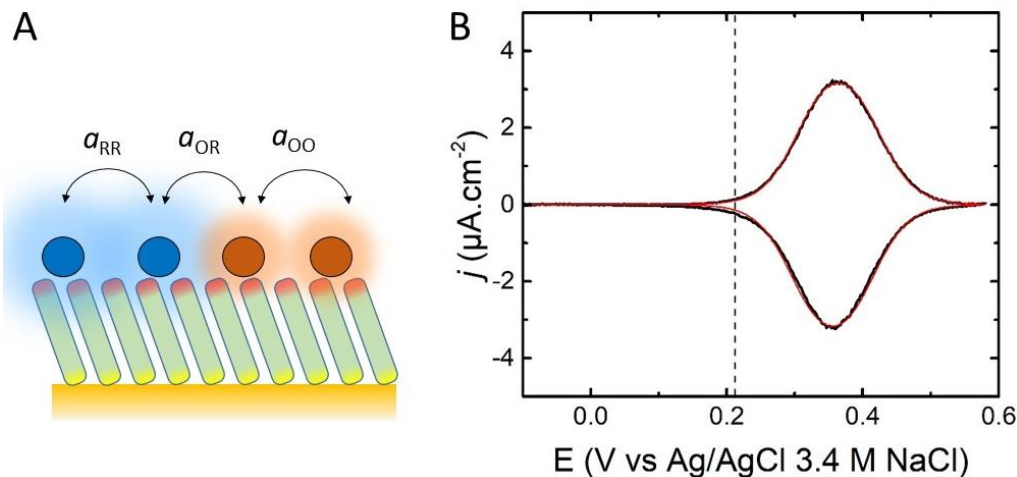


Figure 4-9 Modèle de Frumkin : (A) Les sphères bleues et oranges représentent respectivement les espèces ferrocyanure et ferricyanures adsorbées sur une SAM. Ces molécules peuvent interagir entre elles latéralement. (B) Le CV expérimental est celui de la **Figure 4-7B** (courbe noire). Pour cette électrode $\Gamma = 23,8 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$; $\nu = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$; $[\text{NaF}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 6,9$. Le CV rouge est tracé à partir des Eq. 4-14 et Eq. 4-15 avec les paramètres $\Gamma = 23,8 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$, $\nu = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$, $E^{0'}_{\text{ads}} = 0,358 \text{ V vs Ag/AgCl}$. La valeur de $G\Phi(\theta) = -0,82$ est issue d'un ajustement avec un algorithme Levenberg-Marquand ($R^2 = 0,9993$). Le trait vertical en pointillé indique la position de $E^{0'}$.

Afin de tester plus avant ce modèle, nous devons considérer des électrodes avec différentes concentrations surfaciques Γ . La **Figure 4-10A** montre les CVs de la **Figure 4-3** (après soustraction du courant capacitif). La **Figure 4-10B** montre les CVs calculés à partir de l'ajustement de l'Eq. 4-14. Les ajustements sont réalisés indépendamment sur les branches anodique et cathodique afin de tenir compte de la légère variation de position et de concentration de surface. Un bon accord avec les courbes expérimentales est observé sur toute la gamme de concentration explorée.

La **Figure 4-10C** montre l'isotherme d'adsorption, reproduite de la **Figure 4-3B**. Le trait bleu est un ajustement avec une isotherme de Frumkin donnée par l'équation [17] :

$$K_R C_R = \frac{\Gamma/\Gamma_{\text{max}}}{1 - \Gamma/\Gamma_{\text{max}}} e^{-2G\Gamma/\Gamma_{\text{max}}} \quad \text{Eq. 4-20}$$

L'ajustement de cette équation donne $K_R = 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$, $\Gamma_{\text{max}} = 15,7 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et $G = -0,79$. A titre de comparaison, nous considérons aussi l'isotherme de Langmuir décrite par l'équation [18] :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} = \frac{K_R C_R}{1 + K_R C_R} \quad \text{Eq. 4-21}$$

Un ajustement de la courbe expérimentale avec une isotherme de Langmuir (courbe rouge) avec les paramètres $K_R = 6,8 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}$ et $\Gamma_{\text{max}} = 17,6 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ est assez satisfaisant. La qualité de l'ajustement est cependant nettement meilleure avec une isotherme de Frumkin ($R^2 = 0,9999$) qu'avec une isotherme de Langmuir ($R^2 = 0,991$). La constante d'adsorption est de l'ordre de 10^8 , ce qui est une valeur élevée. A titre de comparaison les constantes d'association entre un anticorps et un antigène sont de l'ordre de $10^9 - 10^{12} \text{ L.mol}^{-1}$ tandis que l'adsorption non spécifique d'une protéine comme la bovine sérum albumine sur une surface de silice est de l'ordre de 10^6 L.mol^{-1} à pH 7 [19].

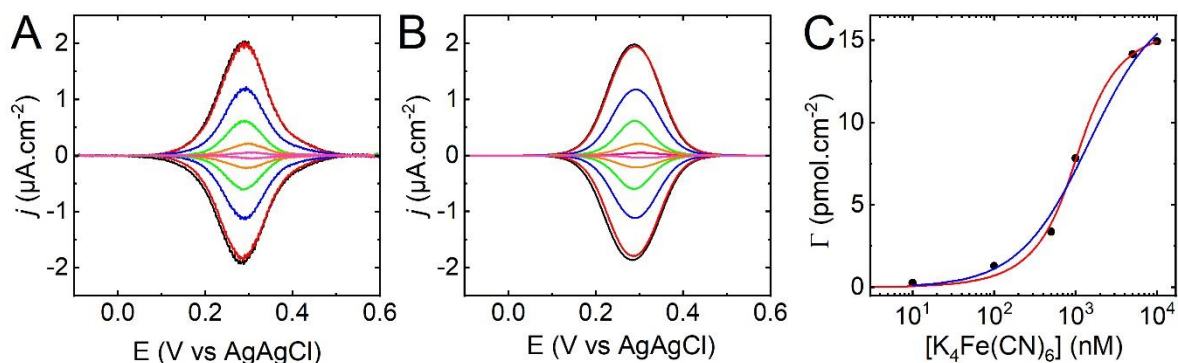


Figure 4-10 (A) CVs de la **Figure 4-3A** (200 mV.s^{-1}) auxquels a été soustrait le courant capacitif. Les traits noir, rouge, bleu, vert, orange et rose correspondent respectivement à $\Gamma = 14,9$; $14,1$; $7,8$; $3,4$ et $0,26 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$. $v = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$; $[\text{NaF}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 6,9$. $S_{\text{ECSA}} = 0,162 \text{ cm}^2$. (B) CVs obtenus par ajustement des Eq. 4-14 et Eq. 4-15 sur les CVs en **Figure 4-3A**. Le code couleur est identique. L'ajustement est réalisé indépendamment sur les branches anodique et cathodique. Les valeurs de concentration surfaciques maximum et la position des pics sont contraint aux valeurs obtenues par intégration (données ci-dessus) avec une marge de variation d'environ $\pm 10\%$ afin de tenir compte des légères différences entre les branches anodique et cathodique. Les valeurs des paramètres $G\Phi(\theta)$ et les R^2 sont données en **Figure 4-11**. (C) Concentration surfacique (moyenne des valeurs anodique et cathodique) en fonction de la concentration de $K_4Fe(CN)_6$ en solution durant la phase d'incubation. Les temps d'adsorptions sont de 10, 15, 5, 5, 5 et 5 min de 10 nM à 10 μM par ordre croissant. La courbe bleue est un ajustement de l'Eq. 4-20 sur les points expérimentaux avec $K_R = 10^8 \text{ L.mol}^{-1}$, $\Gamma_{\text{max}} = 15,7 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et $G = -0,79$ ($R^2 = 0,9999$). La courbe rouge est un ajustement de l'Eq. 4-21 sur les points expérimentaux avec $K_R = 6,8 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}$, $\Gamma_{\text{max}} = 17,6 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ ($R^2 = 0,991$).

Nous avons tracé en **Figure 4-11** la valeur du paramètre d'interactions $G\Phi(\theta)$ (axe de gauche) en fonction de la densité surfacique de FeCN. Ces données sont issues de l'ajustement des CVs complets montrés en **Figure 4-10B**. Le paramètre G (axe de droite) est calculé en supposant une distribution aléatoire de O et R (i.e $\Phi(\theta) = \theta$). Les valeurs de R^2 correspondantes sont données afin d'estimer la qualité des ajustements. Pour toutes les concentrations de surface, exceptées les deux plus faibles ($0,26$ et $1,30 \text{ pmol.cm}^{-2}$), les ajustements sont de bonne qualité ($R^2 > 0,99$). La valeur absolue de G augmente lorsque la concentration de surface augmente. La force des interactions entre molécules voisines n'est donc pas une simple fonction linéaire du nombre de voisins (ou taux de couverture) comme supposé dans le modèle (iii). Il semblerait ($R^2 < 0,8$) néanmoins qu'en deçà de quelques pmol.cm^{-2} la valeur de G soit quasiment constante (moyenne des valeurs anodiques et cathodiques égale à $-0,18$). Un ajustement d'une droite sur les plus fortes concentrations donne une pente de $-0,099 \text{ cm}^2.\text{pmol}^{-1}$. Plus les molécules sont proches les unes des autres et plus elles se repoussent fortement.

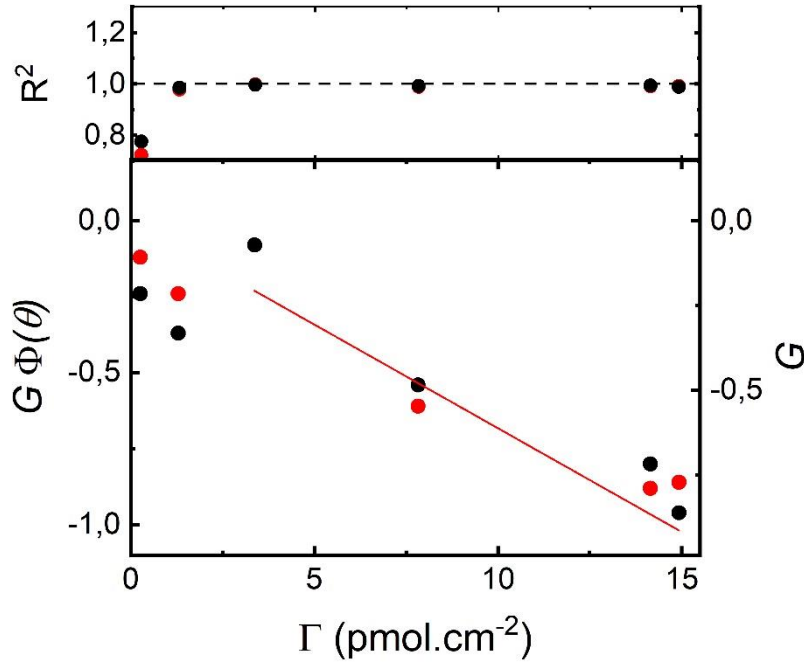


Figure 4-11 Valeurs de $G\Phi(\theta)$ et R^2 obtenue à partir des ajustements montrés en **Figure 4-10B**. L'axe des « G » est tracé en supposant $G\Phi(\theta) = \theta$ et une valeur $\Gamma_{\max} = 15,7 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ obtenu de l'isotherme ajustée en **Figure 4-10C**. La ligne continue horizontale sur les trois plus faibles concentrations correspond à la valeurs moyennes de points anodiques et cathodiques, $G = -0,188$. La droite continue rouge est un ajustement d'une fonction linéaire de pente $-0,099 \text{ cm}^2.\text{pmol}^{-1}$ ($R^2 = 0,980$).

En conclusion, le modèle (iii) d'interactions latérales répulsives entre les molécules de FeCN immobilisées améliore la description des CVs. En revanche, ce modèle ne permet pas de comprendre la variation du potentiel de pic avec le taux de couverture et il nécessite un paramètre d'interaction non constant pour simuler les CVs, à la fois à faible ($\theta = 0,016$) et fort ($\theta = 0,949$) taux de couverture. Il semble donc que s'il existe des interactions répulsives entre voisins, l'énergie d'interaction n'est pas une fonction linéaire du taux de couverture comme supposé dans le modèle de Frumkin. Nous allons maintenant nous tourner vers des modèles où l'origine microscopique des interactions est connue.

4.2.3.d) Influence de la chute de potentiel dans l'EDL (type Smith-White) : modèle (iv)

Le modèle (iv) décrit l'élargissement des pics à partir de principes d'électrostatique. Ce modèle, proposé par White [20, 21], considère le profil de potentiel à travers une SAM partiellement terminée par des groupes ferrocenyls enterrés dans une couche de chaînes alcane (voir schéma, **Figure 4-12A**). La première et la deuxième couche (en partant de l'électrode) sont considérées comme des matériaux diélectriques purs (i.e. sans aucun ion mobile dans la couche) et les molécules redox (cercles bleus sur la **Figure 4-12A**) sont considérées comme des charges ponctuelles positionnées dans le plan de transfert électronique (PET) à une distance $x = x_{\text{PET}}$ de l'électrode. Au-delà de la deuxième couche diélectrique se trouve la solution électrolytique où les ions peuvent se déplacer entre $x = x_{\text{OHP}}$ et au-delà. Les chutes de potentiel à travers ces différentes couches sont définies comme indiqué par le schéma. Comme l'ont montré Smith et White les charges dans le PET (σ_{PET}), à la surface de l'électrode (σ_{M}), et celle intégrée dans la couche diffuse (σ_{M}) peuvent toutes être définies comme une fonction du taux d'oxydation de l'espèce redox adsorbée [20] :

$$\sigma_{\text{PET}} = F\Gamma(z_{\text{O}}\theta_{\text{O}} + z_{\text{R}}(1 - \theta_{\text{O}})) \quad \text{Eq. 4-22}$$

$$\sigma_{\text{M}} = C_1 \left\{ E_{\text{ads}}^{0'} - E_{\text{pzc}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\theta_{\text{O}}}{1 - \theta_{\text{O}}} \right) \right\} \quad \text{Eq. 4-23}$$

$$\sigma_{\text{sol}} = -(\sigma_{\text{M}} + \sigma_{\text{PET}}) \quad \text{Eq. 4-24}$$

où E_{pzc} et C_1 sont respectivement le potentiel de charge nulle de l'électrode et la capacité interfaciale la première couche diélectrique (entre la surface de l'électrode et le PET). Les chutes de potentiel entre l'électrode et le PET, le PET et le OHP, le OHP et la solution (à l'infini) sont définies par respectivement :

$$E_{\text{WE}} - \varphi_{\text{PET}} = E_{\text{ads}}^{0'} - E_{\text{pzc}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\theta_0}{1 - \theta_0} \right) \quad \text{Eq. 4-25}$$

$$\varphi_{\text{PET}} - \varphi_{\text{S}} = -\frac{\sigma_{\text{sol}}}{C_2} \quad \text{Eq. 4-26}$$

$$\varphi_{\text{OHP}} - \varphi_{\text{sol}} = \frac{2RT}{F} \operatorname{asinh} \left(-\frac{\sigma_{\text{sol}}}{\sqrt{8RT\epsilon_{\text{eau}}\epsilon_0 C_{\text{sel}}}} \right) \quad \text{Eq. 4-27}$$

Où C_2 est la capacité interfaciale de la deuxième couche diélectrique (entre le PET et l'OHP). L'Eq. 4-25 est obtenue en utilisant la loi de Nernst définissant l'équilibre entre les charges dans le métal et dans le plan des ferrocyanures adsorbés. L'Eq. 4-23 est simplement le produit de la capacité de la SAM par la chute de potentiel $E_{\text{WE}} - \varphi_{\text{PET}}$ à travers la SAM. La charge contenue dans la couche diffuse (Eq. 4-24) est obtenue en maintenant l'électro-neutralité du système. L'Eq. 4-27 est obtenue d'après le modèle de Gouy Chapman pour une solution contenant un électrolyte 1 :1 de concentration C_{sel} .

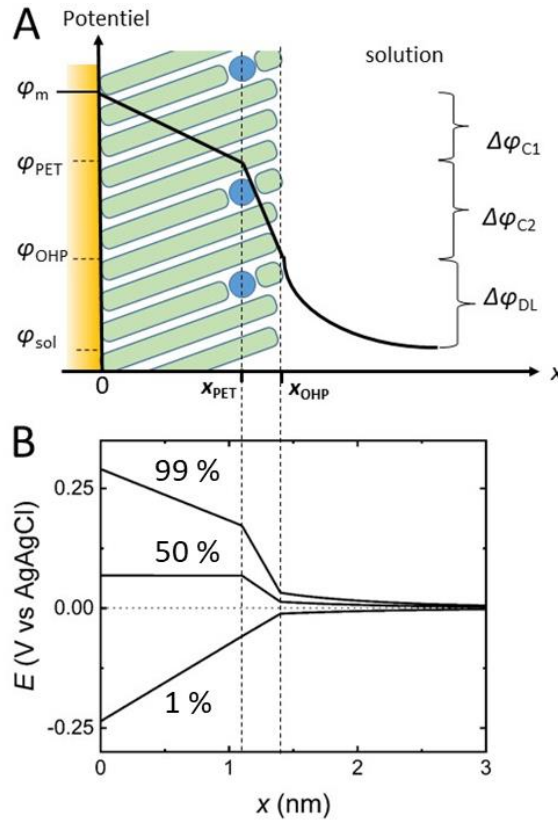


Figure 4-12 (A) schéma décrivant les différentes couches considérées dans le modèle de White. Les sphères bleues sont des groupes ferrocenyl enterrés dans une couche d'alcane-thiol à une distance x_{PET} de l'électrode. (B) Profils de potentiels calculés à partir des Eq. 4-22 à Eq. 4-27 et des paramètres $\Gamma = 10 \text{ pmol.cm}^{-2}$, $E_{\text{ads}}^{0'} = E_{\text{pzc}} = 0.21 \text{ V}$, $z_O = +1$, $z_R = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 3$, $x_{\text{PET}} = 1,1 \text{ nm}$ et $x_{\text{OHP}} = 1,4 \text{ nm}$. Les trois profils sont calculés (de bas en haut) pour $\theta_0 = 1$; 50 ; 99%.

Les capacités surfaciques de la première et seconde couche diélectrique et de la couche diffuse sont respectivement données par

$$C_1 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0}{x_{\text{PET}}} \quad \text{Eq. 4-28}$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_0}{(x_{\text{OHP}} - x_{\text{PET}})} \quad \text{Eq. 4-29}$$

$$C_{\text{sol}} = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_0}{(x_{\text{OHP}} - x_{\text{PET}})} \frac{1}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{F(\varphi_{\text{OHP}} - \varphi_{\text{sol}})}{2RT}\right) \quad \text{Eq. 4-30}$$

où la longueur de Debye est définie par $\lambda_D = \sqrt{\varepsilon_{\text{eau}} \varepsilon_0 RT / 2F^2 C_{\text{sel}}} = 0,96 \text{ nm}$ pour 0,1 M de sel. Les deux premières capacités sont constantes et valent $C_1 = 2,4 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $C_2 = 8,8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. La capacité de la solution (C_{sol}) est une fonction de la quantité de charge dans le PET et du PZC. Dans la **Figure 4-12A** elle varie entre $792 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $68 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ lorsque les FeCNs sont complètement oxydés. Attention, l'inverse de la capacité totale en présence d'une SAM électro-active n'est pas simplement la somme des inverses des capacités mais

$$C_{\text{tot}} = \left\{ \frac{1}{C_1} + \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_{\text{sol}}} \right) \left(1 + \frac{F^2}{RT C_1} \Gamma \theta_0 (1 - \theta_0) \right) \right\}^{-1} \quad \text{Eq. 4-31}$$

Cette expression est obtenue en partant de la définition fondamentale de la capacité, c'est-à-dire la dérivée de la charge en fonction du potentiel. Le dernier terme dans la parenthèse représente la variation de charge dans le PET en fonction de la charge dans le métal. La capacité totale est donc une fonction du degré d'oxydation de la couche redox.

Les chutes de potentiel dans les différentes couches sont tracées **Figure 4-12B** pour une couche de FeCN oxydés à 99, 50 et 1% (de haut en bas), $z_O = +1$, $z_R = 0$, $\Gamma = 10 \text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E_{\text{ads}}^{\text{O}'} = E_{\text{PZC}} = 0,210 \text{ V}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 3$, $x_{\text{PET}} = 1,1 \text{ nm}$ et $x_{\text{OHP}} = 1,4 \text{ nm}$. Ces paramètres correspondent typiquement à une couche de ferrocenyl-undecanethiol diluée par des molécules de hexadecanethiol sur or. Il est important de remarquer que la chute de potentiel entre l'électrode et le PET peut être très différente de la chute de potentiel entre l'électrode et la solution. Par exemple, pour $\theta_0 = 1\%$ (profile du bas) $\Delta\varphi_{C1} = 181 \text{ mV}$ tandis que $\Delta\varphi_{C2} = 55 \text{ mV}$. En d'autres termes la force électromotrice en ici amputée de 55 mV ! Cette situation est donc très différente d'une électrode classique (électrode nue sans charge adsorbées et $C_{\text{sel}} = 0,1 \text{ M}$) où il n'y a pas de seconde couche diélectrique et la chute de potentiel de la couche diffuse est de l'ordre de quelques mV seulement [6].

i. Influence des principaux paramètres du modèle :

Nous allons commencer par examiner quelques caractéristiques de ce modèle en traçant les CVs théoriques en fonction des paramètres clés du système. Les densités de courants capacitifs (j_{capa}) et faradiques (j_{fara}) sont données par

$$j_{\text{capa}} = v C_{\text{tot}} \quad \text{Eq. 4-32}$$

$$j_{\text{fara}} = \frac{v F^2}{RT} \frac{C_{\text{tot}}}{C_{\text{SAM}}} \Gamma \theta_0 (1 - \theta_0) \quad \text{Eq. 4-33}$$

Les **Figure 4-13A** à **Figure 4-13F** montrent le courant capacitif (courbes bleues), faradique (courbes rouges) et total (courbes noires) en fonction de respectivement z_O , z_R , E_{PZC} , ε_1 , ε_2 , Γ et C_{sel} . Pour toutes les courbes, les paramètres sont $E_{\text{ads}}^{\text{O}'} = 0,210 \text{ V}$ et $v = 0,2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $z_O = -3$, $z_R = -4$, $E_{\text{PZC}} = 0,210 \text{ V}$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 3$, $\Gamma = 10 \text{ pmol} \cdot \text{cm}^{-2}$, $C_{\text{sel}} = 0,1 \text{ M}$ sauf si indiqué autrement sur la figure. Une première observation générale est que le courant

capacitif n'est pas constant mais présente un creux centré sur le potentiel de pic. La largeur et l'intensité du creux de courant capacitif (courbes bleues) sont respectivement identiques et environ 20% de celles du pic de courant faradique (courbes rouges). La soustraction du courant capacitif par une ligne de base constante, une fonction linéaire ou bien même un polynôme entraîne donc une déformation de la contribution faradique réelle. Par ailleurs, la position des pics des voltammogrammes est différente du $E_{ads}^{0'}$ dans chaque cas.

La **Figure 4-13A** montre la voltammétrie d'un couple redox en fonction de la valence des espèces oxydées et réduites (pour les trois couples $n = 1$). Lorsque la charge du couple redox est de plus en plus positive alors le voltammogramme est déplacé vers des potentiels positifs. A l'inverse, lorsque la charge diminue le voltammogramme est déplacé vers des potentiels négatifs. Cette tendance est expliquée par le potentiel dans le PET qui prend le signe de la charge du couple redox. Ainsi, pour un couple redox de valence négative (comme le ferri/ferrocyanure) le potentiel dans le PET est plus négatif que pour un couple non chargé. Ce potentiel négatif déstabilise plus l'espèce réduite ($z_R = -4$) que l'espèce oxydée ($z_O = -3$). L'équilibre thermodynamique du couple redox dans le PET est donc déplacé vers les potentiels plus négatifs (comme nous l'avons déjà observé dans le cas d'une énergie d'adsorption différente pour les espèces O et R dans le modèle iii, cf. Eq. 4-22). Pour un couple redox de valence positive, le potentiel dans le PET sera positif et déstabilisera plus la forme oxydée ($z_O = +3$) que la forme réduite ($z_R = +2$). Le voltammogramme se déplacera donc vers la droite. La valence du couple redox n'a quasiment aucune influence sur la largeur et l'intensité du CV.

La **Figure 4-13B** montre que le CV se déplace vers les potentiels positifs lorsque le E_{PZC} diminue. La forme et l'intensité du CV restent inchangées. Cette tendance peut aussi être rationalisée en termes de potentiel dans le PET. Lorsque le PZC est très positif par rapport à la fenêtre de potentiel explorée alors la charge dans le plan de l'électrode est négative. Plus le PZC est positif et plus le potentiel dans le PET sera négatif. L'équilibre thermodynamique des espèces O et R dans le PET est donc modifié de manière similaire à la situation examinée en **Figure 4-13A**. Le potentiel négatif dans le PET déplace le CV vers les potentiels négatifs (attention si le couple redox est chargé positivement alors le CV se déplace vers les potentiels positifs).

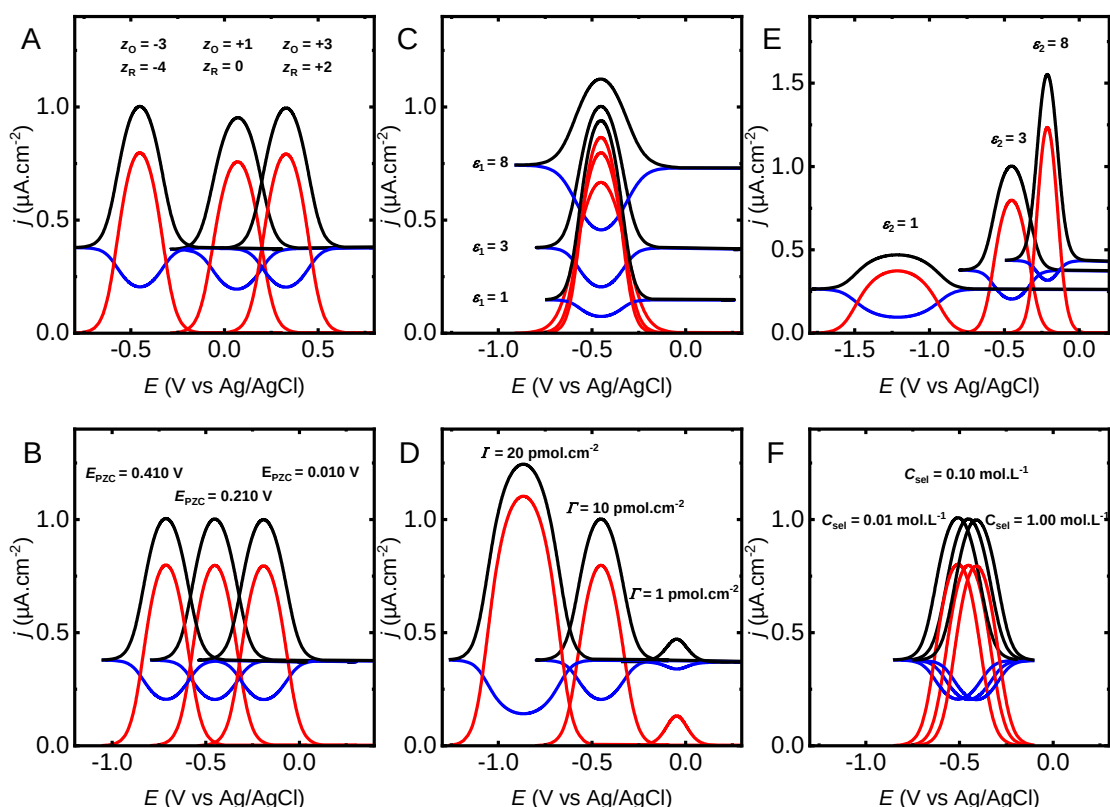


Figure 4-13 Les figures **Figure 4-13A** à **Figure 4-13F** montrent les courants capacitif (courbes bleues), faradique (courbes rouges) et total (courbes noires) en fonction de respectivement z_O/z_R , E_{PZC} , ϵ_1 , ϵ_2 , Γ et de C_{sel} . Pour toutes les courbes les paramètres sont $E_{ads}^{0'} = 0,210$ V et $sr = 0,2$ V.s⁻¹, $z_O = -3$, $z_R = -4$, $E_{PZC} = 0,210$ V, $\epsilon_1 = 3$, $\epsilon_2 = 3$, $\Gamma = 10$ pmol.cm⁻², $C_{sel} = 0,1$ M sauf si indiqué autrement sur la figure. Ces courbes sont tracées à partir des Eq. 4-32 et Eq. 4-33.

La **Figure 4-13D** trace les CVs en fonction de la quantité d'espèce redox adsorbée. Plus Γ est élevé et plus le CV s'élargit, augmente en intensité et se déplace cathodiquement. L'augmentation de l'aire sous le CV est proportionnelle à la quantité de sonde redox adsorbée (cf Eq. 4-1). La largeur du CV, 260 mV pour $\Gamma = 10$ pmol.cm⁻² est très supérieure au 90 mV attendu pour un système idéal décrit dans le modèle (i). La chute de potentiel dans le PET n'est pas complète et une portion significative du potentiel chute à travers la couche diélectrique 2 et la solution. Nous pouvons le rationaliser ainsi. Plus la charge dans le PET est importante (en valeurs absolue) et plus la chute de potentiel dans ces deux couches doit l'être. Enfin, comme nous l'avons expliqué pour les **Figure 4-13A** et **Figure 4-13B**, un potentiel négatif dans le PET entraîne nécessairement un déplacement de l'équilibre thermodynamique local et donc de la position du CV.

La **Figure 4-13E** montre l'effet de la permittivité relative de la seconde couche (ϵ_2) sur les voltammogrammes. Lorsque ϵ_2 augmente (et donc la capacité de cette couche augmente) les pics de courant deviennent plus étroits. Leur intensité augmente pour conserver l'aire sous la courbe. Le courant capacitif augmente lui aussi. Augmenter la capacité de la seconde couche revient donc à faire chuter rapidement le potentiel et donc à minimiser le potentiel dans le PET (c'est-à-dire se rapprocher du potentiel de la solution). Ainsi, les effets d'électrostatique diminuent fortement avec une capacité

croissante. Il est intéressant de noter que la permittivité relative de la première couche n'a pas le même effet. Lorsque ε_1 augmente de 1 à 8, la **Figure 4-13C** montre que les CVs s'élargissent (de 230 à 300 mV) et que l'intensité du courant faradique diminue tandis que le courant capacitif augmente. La position des CVs reste inchangée. La valeur de la capacité n'affecte pas le signe du potentiel mais seulement son amplitude. Plus la capacité est élevée et plus la chute de potentiel est modeste et par conséquent une grande fraction du potentiel chute entre le PET et la solution créant ainsi un élargissement d'origine électrostatique du CV. La contribution du courant capacitif augmente elle aussi avec la capacité devenant ainsi quasiment comparable au courant faradique dans certains cas ($\varepsilon_2 = 8$ et autres paramètres indiqués dans la légende).

La **Figure 4-13F** montre qu'une augmentation de la concentration de sel en solution déplace positivement le potentiel de pic de -506 mV à -449 mV puis -410 mV. Ni la largeur, ni l'intensité ne sont modifiées. Lorsque la force ionique augmente la capacité de la couche diffuse augmente aussi et la chute de potentiel dans la couche diffuse devient négligeable. L'écrantage électrostatique des ions en solution de plus en plus efficace avec une force ionique croissante tend à atténuer les effets électrostatiques dans le PET et ainsi ramène la position des pics vers le potentiel standard apparent. Cet écrantage est atténué par la capacité de la deuxième couche diélectrique, ce qui explique que le déplacement des pics avec la force ionique reste modeste.

ii. Comparaison modèle -expérience

Dans ce paragraphe, nous allons essayer de reproduire les données expérimentales en fonction de la force ionique de la solution NaF et de la concentration surfacique Γ des ferrocyanures immobilisés. La **Figure 4-14A** présente les vagues anodiques (corrigées du courant capacitif) de la **Figure 4-5**. La **Figure 4-14B** montre les CVs d'une électrode Au/SAM-AUT dans une solution [NaF] = 0,1 M (pH = 7,07) après 5 min d'incubation dans une solution de $[K_4Fe(CN)_6] = 0,1$ (courbe bleue), 0,5 (courbe rouge) et 1 μ M (courbe noire). Pour simplifier, nous avons soustrait le courant capacitif et montré le balayage de potentiel aller sur ces deux figures.

Les CVs des **Figure 4-14B** et **Figure 4-14C** sont modélisés avec les valeurs expérimentales de [NaF] (dans l'ordre chronologique des mesures, noir : 100 mM ; rouge : 10 mM ; bleu : 1 mM et vert 100 mM) et Γ (dans l'ordre chronologique des mesures, noir : $7,4 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$; rouge : $6,9 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$; bleu : $6,2 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et vert : $4,6 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$). Les autres paramètres sont donnés dans la légende de la **Figure 4-14**. En **Figure 4-14B** et **Figure 4-14C** sont montrés des CVs simulés avec les équations Eq. 4-22 à l'Eq. 4-33 et un même ensemble de paramètres (voire légende **Figure 4-14**) à l'exception que $\sigma_{\text{SAM}} = 15 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ en **Figure 4-14B** et est nulle en **Figure 4-14C**.

Les CVs de la **Figure 4-14D** donnent des valeurs expérimentales de Γ , qui passe de 7,4 à 0,6 pmol.cm^{-2} . Ces valeurs de Γ expérimentales sont utilisées pour simuler les courbes des **Figure 4-14E** et **Figure 4-14F**. Les paramètres sont identiques que la **Figure 4-14B** à l'exception que les charges z_R/z_O valent -1/0 en **Figure 4-14E** et -4/-3 en **Figure 4-14F**.

Un bon accord qualitatif est obtenu entre l'expérience et la simulation à la fois en fonction de [NaF] et de Γ . Le modèle est capable de rendre compte simultanément du déplacement positif et de la baisse d'intensité des pics lorsque [NaF] diminue et de la baisse d'intensité sans déplacement des pics avec une diminution de Γ .

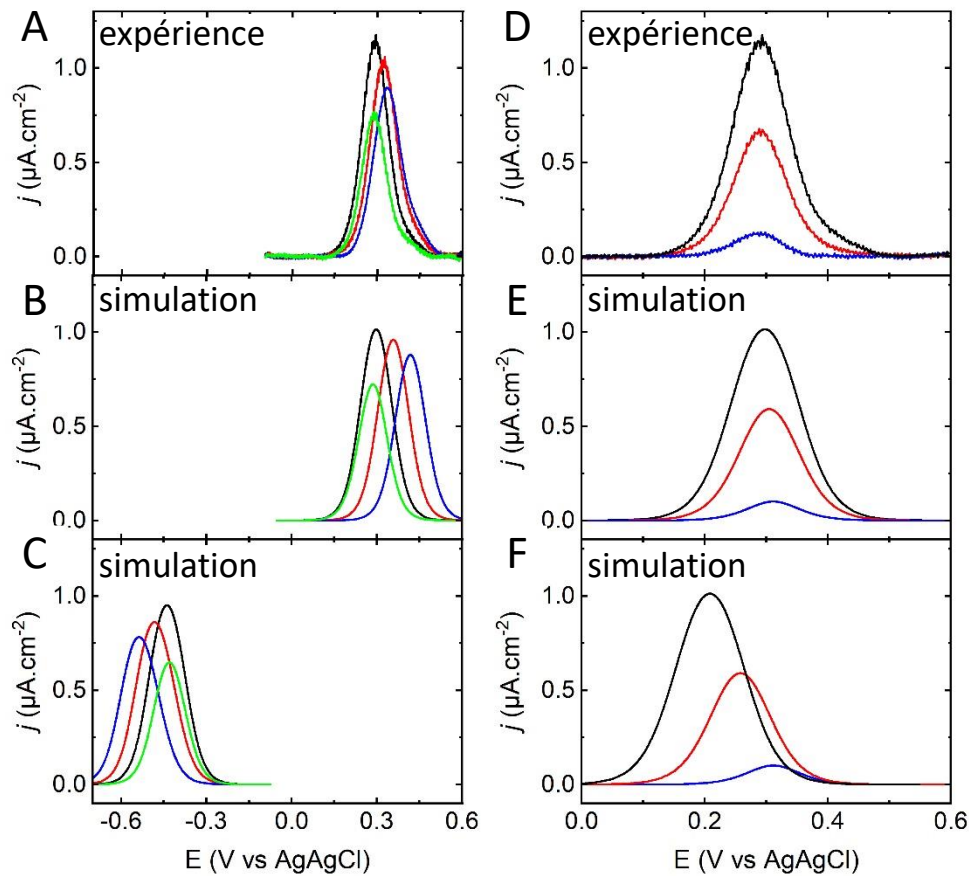


Figure 4-14 (A-C) Influence de la force ionique : (A) CVs expérimentaux de la **Figure 4-5** auxquels on a soustrait le courant capacitif. Les traits noir, rouge, bleu et vert correspondent respectivement à $[\text{NaF}] = 100 \text{ mM}$, 10 mM , 1 mM et 100 mM . Pour ces électrodes $\Gamma = 7,4 ; 6,9 ; 6,2 ; 4,6 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$. $\nu = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$. $S_{\text{ECSA}} = 0,163 \text{ cm}^2$. (B) CVs simulés avec les Eq. 4-22 à Eq. 4-33; $E^{\text{ads}}_0 = 0,200 \text{ V}$, $E_{\text{PZC}} = 0,560 \text{ V}$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 9$, $x_{\text{PET}} = 1,1 \text{ nm}$, $x_{\text{OHP}} - x_{\text{PET}} = 0,3 \text{ nm}$, $\nu = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$, $z_{\text{O}} = 0$, $z_{\text{R}} = -1$ et $\sigma_{\text{SAM}} = 15 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$; (C) Idem que (B) sauf $\sigma_{\text{SAM}} = 0 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$.

(D-F) Influence de la concentration surfacique de FeCN : (D) CVs expérimentaux de la **Figure 4-5**. Pour ces électrodes : $\Gamma = 7,4 ; 3,9 ; 0,6 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$. (E) CVs simulés avec les Eq. 4-22 à Eq. 4-33 et les mêmes paramètres qu'en (B); (F) idem que (E) sauf $z_{\text{O}} = -3$, $z_{\text{R}} = -4$.

iii. Discussion

Il faut souligner que nos simulations comportent deux modifications importantes par rapport au modèle initial de White. Ces modifications sont illustrées en **Figure 4-15**. Alors que le modèle développé par White correspond à des SAMs d'alcanethiols terminées par un groupe ferrocenyl, notre système repose sur l'utilisation d'une SAM-AUT dont les groupements $-\text{NH}_2$ peuvent être protonés (**Figure 4-15A**).

• La première modification apportée au modèle est donc la prise en compte d'une charge de surface de la SAM σ_{SAM} , (Fig. 12A). Cette charge s'avère indispensable pour un bon accord avec l'expérience. Nous en avons tenu compte dans l'expression de la charge dans le PET et l'Eq. 4-22 devient :

$$\sigma_{\text{PET}} = F\Gamma(z_{\text{O}}\theta_{\text{O}} + z_{\text{R}}(1 - \theta_{\text{O}})) + \sigma_{\text{SAM}} \quad \text{Eq. 4-34}$$

où σ_{SAM} est la charge associée aux groupements $-\text{NH}_3^+$ de la SAM. Il est important de noter qu'il s'agit de la charge *moyennée* alors que ces charges sont ponctuelles et distribuées de façon homogène sur la surface.

Un accord satisfaisant expérience – simulation nécessite une charge $\sigma_{\text{SAM}} = +15 \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ (voir **Figure 4-14A** et **Figure 4-14B**). Cette charge est positive et elle est nettement supérieure à la charge des ferrocyanures quel que soit les Γ et θ_0 . Pour $\Gamma = 7,4 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ et $\theta_0 = 0$, la charge des ferrocyanures est de $-0,7 \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ soit vingt fois plus faible que σ_{SAM} et donc $\sigma_{\text{PET}} > 0$ quel que soit le potentiel de l'électrode et les conditions expérimentales explorées en **Figure 4-13A**. Pour mieux s'en convaincre, nous avons réalisé une simulation avec les mêmes paramètres qu'en **Figure 4-14B** mais avec une charge $\sigma_{\text{SAM}} = 0 \mu\text{C.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$. La **Figure 4-14C** montre que les CVs se déplacent vers la gauche lorsque [NaF] diminue, ce qui est contraire aux observations. Ce déplacement est lié à la charge dans le PET qui est cette fois-ci négative (les ferri/ferrocyanures sont toujours chargés négativement). Seule une charge *positive* dans le PET permet d'expliquer nos observations (au regard de ce modèle). Pour une SAM de AUT sur une surface d'or (111) la concentration surfacique d'amines est de l'ordre de 774 pmol.cm^{-2} [22]. Si toutes les amines étaient protonées la charge de surface serait $80 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Sachant que $\Gamma_{\text{max}} = 15,7 \text{ pmol.cm}^{-2}$ (voir l'isotherme en **Figure 4-10C**), le rapport de concentrations de surface d'amines et de ferrocyanure donne une stœchiométrie de $v = 49$ amines protonées par ferrocyanure. Sur ces 49 amines seules celles à proximité direct du ferrocyanure rentrent en compte dans σ_{SAM} . La valeur de $\sigma_{\text{SAM}} \sim 14 \mu\text{C.cm}^{-2}$ correspond à une densité de 135 pmol.cm^{-2} d'amines protonées soit environ 9 amines protonées pour une molécule de ferrocyanure. Cette valeur inférieure à 49 semble indiquer que la charge des amines protonées est écrantée beaucoup plus rapidement que sur une longueur de Debye.

- La seconde modification qu'il faut apporter au modèle est l'introduction d'une charge *effective* des espèces adsorbées (**Figure 4-14D**). La **Figure 4-14F** montre que la position des pics dans les CVs calculés dépend de la concentration de surface si $z_0 = -3$ et $z_R = -4$, ce qui correspond à la valence des anions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ce résultat est contraire à l'expérience (**Figure 4-14D**) et un bon accord / simulation si l'on utilise $z_0 = 0$ et $z_R = -1$ (**Figure 4-14E**).

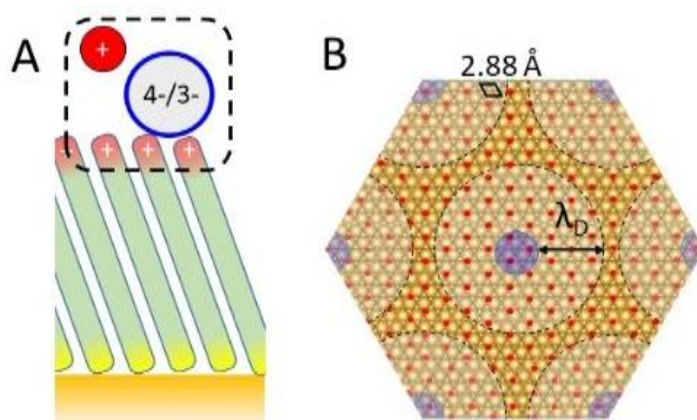


Figure 4-15 Illustration du modèle utilisé de notre système (A) et (B). L'existence des amines terminales et la présence possible de cation à proximité direct du ferrocyanure (i.e. dans la couche de Stern) peut amener à une charge effective globale (encadré noir en pointillé) différente de la charge nominale du couple ferri/ferrocyanure. Le schéma en (B) est dessiné à l'échelle avec une distance moyenne entre ferrocyanure (cercle bleuté) de $2,57 \text{ nm}$ ($G = 10 \text{ pmol.cm}^{-2}$, arrangement hexagonal) et des fonction amine terminal (point rouges) tous les trois atomes d'or ($G_{\text{SAM}} = 774 \text{ pmol.cm}^{-2}$) sur une surface (111).

iv. Justification des modifications apportées au modèle

Les modifications apportées au modèle soulèvent la question de fond suivante : quelle est la signification physique de la charge dans le PET ? Du point de vue d'une molécule de ferrocyanure sa charge

est soit -3 soit -4 et ne peut pas varier continuellement comme le fait la variable σ_{PET} . La charge dans le PET ne représente donc pas la charge au niveau d'une molécule de ferrocyanure adsorbé. Cette charge est un intermédiaire de calcul qui permet de décrire le potentiel électrostatique (et sa variation) induit par les molécules voisines de ferrocyanure lorsque celle-ci changent de valence ou bien se rapprochent (augmentation de la concentration). En utilisant une charge moyenne dans le plan 2D de la SAM à la place d'une distribution de charge ponctuelle, Smith et White peuvent utiliser un modèle 1D pour décrire l'effet d'interactions électrostatiques entre voisins. Le passage d'une distribution d'ions plus ou moins écrantés en surface de la SAM à une charge moyenne homogène soulèvent plusieurs questions sur la validité du modèle.

Fawcett [23] a proposé un modèle de charge discrète pour décrire la voltammétrie d'un couple redox adsorbé. Néanmoins, ce modèle basé sur une théorie développée par Levine [24] pour estimer comment le potentiel varie en fonction de la présence de voisins, ne permet pas de traiter des concentrations de surface plus large que $10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. Andreu et Fawcett [25] ont par la suite proposé un modèle basé sur la théorie de McDonnald et Barlow [26] pour estimer les interactions entre charges discrètes permettant de traiter des concentrations de surface d'au moins $10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$, plus proches de nos valeurs. Ces modèles ont permis au prix de l'introduction de nouvelles variables (décrivant la chute de potentiel entre les charges discrètes) de minimiser les interactions entre voisins, généralement surestimées par le modèle de SW. D'autres auteurs ont aussi envisagé la formation de paires d'ions ce qui a pour effet d'abaisser encore la charge locale au niveau du couple redox. Il est possible qu'une paire d'ions ferrocyanure/ Na^+ existe à la surface de l'électrode comme observé avec de ferrocenyl et ClO_4^- [25].

Dans notre travail, nous devons utiliser une charge *effective* des molécules de ferrocyanure inférieure à leur charge nominale pour représenter le potentiel électrostatique *local* (au niveau de l'ion ferrocyanure). Ce potentiel est la résultante à la fois des charges voisines et de leur écrantage (**Figure 4-15A**). Il est important de souligner le caractère *local* de la mesure électrochimique par rapport aux distances entre les ferrocyanure et amines protonées. La **Figure 4-15B** montre une représentation des molécules de ferrocyanure (cercle bleu) et des amines (points rouges) sur une électrode d'or (111). Le cercle en pointillés de rayon λ_B - longueur de debye - autour de chaque ferrocyanure donne une idée de l'extension latérale de la chute de potentiel autour d'un ferrocyanure. Si on suppose qu'un ion ferrocyanure recouvre environ 3 ± 1 amines, la somme de la charge nominale des ions ferri/ferrocyanure et de ces amines (protonées) donne une charge effective $z_0 = 0$ et $z_R = -1$, proche de celle que nous avons déduite des simulations avec le modèle (iv).

Etant donné l'importance de σ_{SAM} dans les simulations, il convient d'examiner si cette modification au modèle permet de rendre compte de l'influence du pH de la solution car le degré de protonation des amines dépend du pH de la solution. La **Figure 4-16A** montre les CVs expérimentaux de la **Figure 4-4A** auxquels on a soustrait le courant capacitif. Les CVs simulés sont tracés **Figure 4-16C**. Les paramètres de la simulation sont identiques à ceux utilisés en **Figure 4-14B** excepté les valeurs de σ_{SAM} et Γ (obtenues par intégration du pic anodique en (A)). La valeur de σ_{SAM} est ajustée afin de reproduire au mieux la position des pics. Les simulations rendent bien compte des tendances observées expérimentalement ainsi que de l'intensité et de la largeur des vagues. La charge associée à l'oxydation/réduction du ferrocyanure adsorbé est tracée en noir (anodique : cercle ; cathodique : carré) en fonction du pH sur la **Figure 4-16D**. Les valeurs de σ_{SAM} ajustées sont tracées en rouge sur la **Figure 4-16D**. La quantité de ferrocyanure augmente continuellement de 0,4 et 8,7 $\text{pmol.cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ entre pH 10,5 et 6,1. Pour un pH > à 10,5, le ferrocyanure ne s'adsorbe pas sur la SAM. Cette observation est cohérente avec une adsorption d'origine électrostatique et la déprotonation de la SAM au-dessus de pH 10,5. Néanmoins, la charge ajustée σ_{SAM} est quasiment constante entre pH 10,5 et 5,2. Il est important de rappeler que ce paramètre reflète la charge de la SAM uniquement dans le périmètre d'interaction électrostatique du ferrocyanure. Les amines sous les FeCNs

sont toujours protonées et ne semblent pas être affectés par les effets de protonation/déprotonation lorsque le pH de la solution varie.

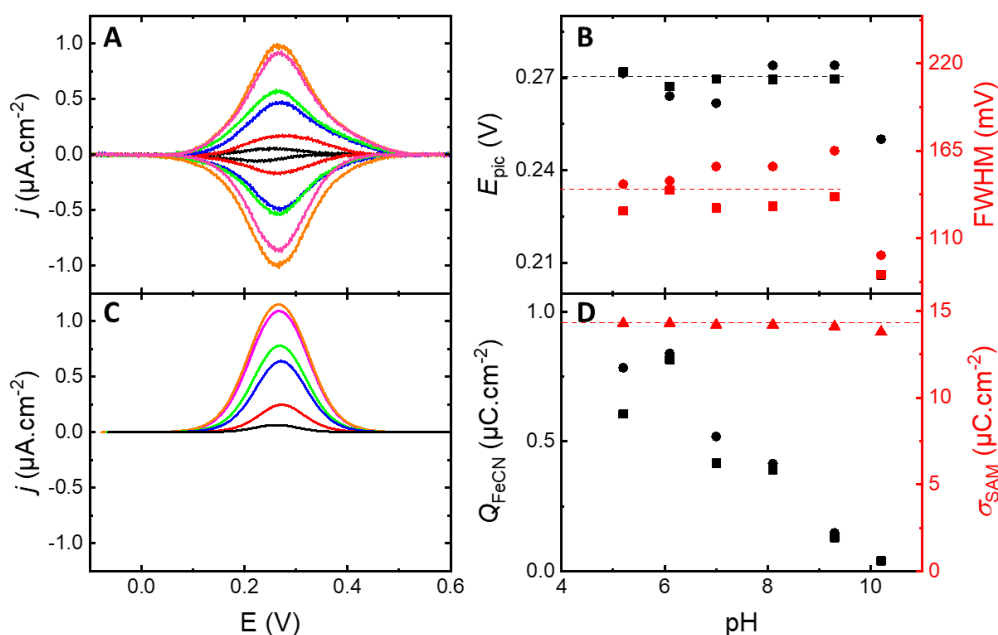
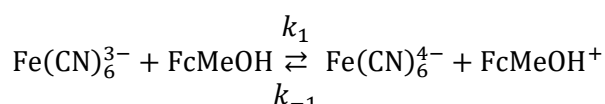


Figure 4-16. Influence du pH (A) CVs expérimentaux de la **Figure 4-4A** auxquels on a soustrait le courant capacitif. Les courbes noire, rouge, bleue, verte, orange et rose correspondent respectivement à pH = 10,2 ; 9,3 ; 8,1 ; 7,0 ; 6,1 ; 5,2. A partir de l'intégration de l'aire sous le pic anodique les concentrations surfaciques de FeCN correspondantes sont obtenues : $\Gamma = 0,4 ; 1,5 ; 4,3 ; 5,4 ; 8,7 ; 8,1$ pmol.cm⁻²_{ECSA}. $\nu = 0,2$ V.s⁻¹ ; [NaF] = 100 mM. $S_{ECSA} = 0,163$ cm². (B) Potentiel (couleur noire) et FWHM (couleur rouge) des pics anodiques (symbole rond) et cathodiques (symbole carré) des CVs montrés en (A). (C) CVs (courant faradique) simulés avec l'Eq. 4-32 et les paramètres $E_{ads}^{0'} = 0,200$ V, $E_{PZC} = 0,560$ V, $\epsilon_1 = 3$, $\epsilon_2 = 9$, $x_{PET} = 1,1$ nm, $x_{OHP} - x_{PET} = 0,3$ nm, $\nu = 0,2$ V.s⁻¹, $z_O = 0$, $z_R = -1$, [NaF] = 100 mM et $\Gamma = 0,4$ (courbe noire) ; 1,5 (courbe rouge) ; 4,3 (courbe bleue) ; 5,4 (courbe verte) ; 8,7 (courbe orange) ; 8,1 (courbe rose) pmol.cm⁻²_{ECSA}. Le paramètre ajusté $\sigma_{SAM} = 14,3 ; 14,3 ; 14,2 ; 14,2 ; 14,1$ et 13,8 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ _{ECSA} dans l'ordre croissant de pH. (D) Charge anodique (symbole rond) et cathodique (symbole carré) intégrée sous les pics des CVs montrés en (A). La charge σ_{SAM} issue des ajustements montrés en (B) est tracée en rouge.

4.3.2 Modélisation de la médiation par un couple redox adsorbé

Nous étudions dans ce paragraphe le mécanisme décrit en **Figure 4-17A** dans lequel le couple redox immobilisé sur la SAM sert de relais (ou médiateur) pour transférer des électrons entre l'électrode d'or et un couple redox en solution (FcMeOH). Ce type de réaction a été exploré par plusieurs auteurs [27, 28, 29] notamment avec des SAMs terminées par un groupe ferrocenyl et du ferrocyanure en solution. Dans notre cas nous étudions la situation inverse où le ferrocyanure est immobilisé tandis que le FcMeOH est dans la solution. La réaction redox entre ces deux couples s'écrit :



où k_1 et k_{-1} sont des constantes cinétiques bi-moléculaires. La constante d'équilibre de la réaction est donnée par

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{FcMeOH}^+][\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}{[\text{FcMeOH}][\text{Fe(CN)}_6^{3-}]} = e^{-\frac{nF}{RT}(E_{sol}^{0'} - E_{ads}^{0'})} \quad \text{Eq. 4-35}$$

Si le potentiel standard du couple adsorbé est largement supérieur/inférieur à celui du couple en solution, alors l'équilibre permet uniquement d'oxyder/réduire le couple en solution. Si les deux potentiels standards sont voisins, il est possible de réaliser à la fois la réaction d'oxydation et de réduction. La cinétique du transfert électronique entre le couple adsorbé et l'électrode peut être décrite dans le cadre du modèle de Butler-Volmer par une valeur de α et de k^0 (modulée par l'épaisseur de la barrière tunnel).

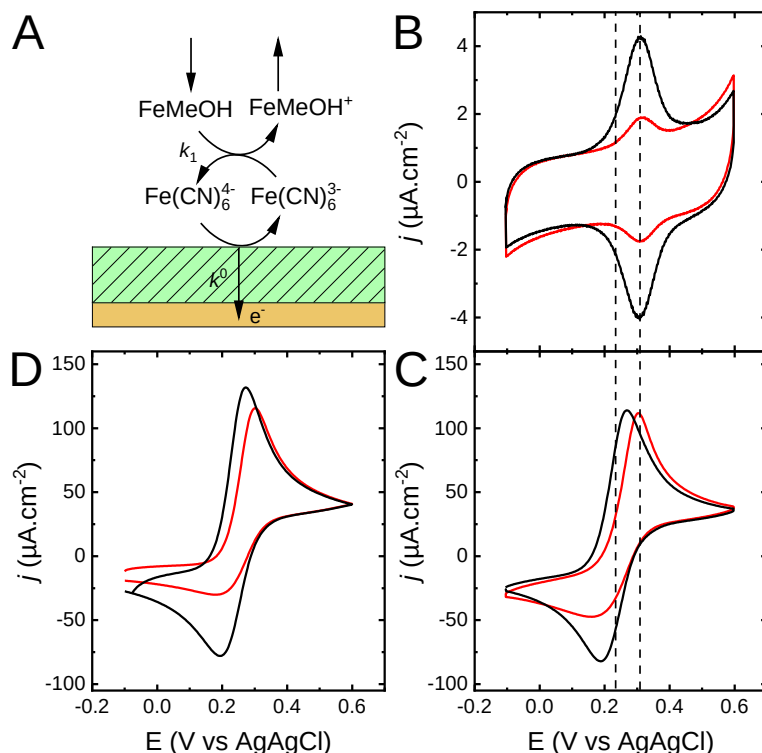


Figure 4-17 (A) Schéma de l'oxydation du FcMeOH en solution médié par le ferricyanure adsorbé sur la SAM. (B) CVs enregistrés avec une même électrode dans des solutions de NaF pH 7,0 après successivement 5 min d'incubation dans une solution contenant 10 nM de ferrocyanure (courbe rouge) et 1 µM de ferrocyanure (courbe noire). (C) CVs enregistrés avec l'électrode en (B) dans des solutions de NaF pH 7,0 contenant 0,09 mM de FcMeOH^+ et 0,36 mM de FcMeOH . (D) CVs simulés avec le mécanisme montré en (A). Pour tous les CVs $v = 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. La concentration surfacique moyenne d'espèce redox adsorbé pour les courbes rouge et noire est déterminée à partir de l'intégration des pics anodiques et cathodique en (B). Les concentrations surfaciques pour les courbes rouge et noire sont respectivement de $3 \text{ pmol}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et $18 \text{ pmol}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$. La simulation en (D) utilise ces valeurs de concentration surfacique et $E^{0, \text{FcMeOH}^+/\text{FcMeOH}} = 0,230 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $E^{0, \text{ads}} = 0,310 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (mesuré sur la **Figure 4-17B**), $D_{\text{FcMeOH}^+/\text{FcMeOH}} = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $\alpha = 0,5$, $k^0 = 100 \text{ s}^{-1}$ et $k_1 = 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ce mécanisme peut être simulé en résolvant le système d'équations suivant :

$$\frac{d[\text{FcMeOH}]}{dt} = D \frac{\partial^2 [\text{FcMeOH}]}{\partial x^2}$$

Eq. 4-36

$$\frac{i_{\text{FcMeOH,direct}}}{FS} = D \frac{d[\text{FcMeOH}]}{dt} \Big|_{x=0} = -k_{\text{FcMeOH}}^0 e^{-\beta a} \left\{ [\text{FcMeOH}]_{x=0} e^{-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E_{\text{FcMeOH}}^{0'})} + [\text{FcMeOH}^+]_{x=0} e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT}(E-E_{\text{FcMeOH}}^{0'})} \right\} \quad \text{Eq. 4-37}$$

$$\begin{aligned} \frac{i_{\text{Fe}^{2+},\text{médiation+médiation}}}{FS} &= \frac{d\Gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} \\ &= -k_{\text{FeCN}}^0 \left(e^{-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E_{\text{FeCN}}^{0'})} \Gamma_{\text{Fe}^{2+}} + e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT}(E-E_{\text{FeCN}}^{0'})} \Gamma_{\text{Fe}^{3+}} \right) \\ &\quad - k_1 \Gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{FcMeOH}]_{x=0} + k_{-1} \Gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{FcMeOH}^+]_{x=0} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4-38}$$

où l'Eq. 4-36 (2^{ème} loi de Fick) décrit la diffusion du FcMeOH en solution, tandis que les équations Eq. 4-37 et Eq. 4-38 décrivent respectivement la réaction bi-moléculaire plus le tunneling et l'oxydation/réduction du ferrocyanure adsorbé (cinétique du type Butler-Volmer). La densité de courant totale est obtenue avec l'expression :

$$j = FD \frac{d[\text{FcMeOH}]}{dx} \Big|_{x=0} + F \frac{d\Gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} \quad \text{Eq. 4-39}$$

où le deuxième terme représente le courant de médiation redox (consommation des espèces en solution) tandis que le premier terme représente le courant de l'espèce FcMeOH capable de transférer des électrons à travers la SAM. La **Figure 4-17B** montre des CVs enregistrés dans une solution de 0,1 M NaF en l'absence de couple redox en solution. Avant la mesure l'électrode a été incubée 5 min dans une solution de 10 nM (courbe rouge) et 1 µM de ferrocyanure (courbe noire). Les deux CVs révèlent la présence d'un couple redox adsorbé. A partir de l'intégration des pics anodique et cathodique sur les courbes, nous déterminons une concentration surfacique moyenne de 3 pmol.cm⁻²_{géo} et 18 pmol.cm⁻²_{géo} de ferrocyanure sur respectivement les courbes rouge et noire. Les concentrations surfaciques sont données par unité de surface géométrique et non pas ECSA comme dans les sections précédentes. Dans cette section la réponse électrochimique vient principalement de l'espèce en solution. La couche de diffusion est bien plus large que la rugosité de l'électrode et donc du point de vue de l'espèce en diffusion l'électrode est parfaitement plane. Il est intéressant de remarquer que le $E_{\text{ads}}^{0'} = 0,31$ V vs Ag/AgCl (indiqué par le trait vertical pointillé de droite sur les **Figure 4-17B** et **Figure 4-17C**) est environ 80 mV au-dessus du $E^{0'}$ du FcMeOH (0,23 V, indiqué par le trait vertical pointillé de gauche sur les **Figure 4-17B** et **Figure 4-17C**). La valeur de K est donc d'environ 22. L'équilibre est donc favorable à l'oxydation du FcMeOH par le ferricyanure adsorbé (et défavorable à la réduction du FcMeOH⁺ par le ferrocyanure adsorbé). L'écart entre les pics anodiques et cathodique est nul sur tous les CVs de la **Figure 4-17B**. Cela signifie que dans le temps de l'expérience le transfert électronique entre le couple redox immobilisé et l'électrode est toujours rapide. La cinétique du transfert électronique produit un écartement des pics visibles (> 5 mV) pour des valeurs de k^0 inférieures à 20 s⁻¹ (pour $\nu = 0,20$ V.s⁻¹). La **Figure 4-17C** montre les CVs enregistrés avec les mêmes électrodes qu'en **Figure 4-17B** mais cette fois-ci dans une solution de 0,1 M NaF contenant 0,45 mM de FcMeOH (dont 20% sous la forme oxydé). Les densités de courant sont environ 20 fois plus importantes qu'en l'absence de FcMeOH en solution. Plus la quantité de sonde redox adsorbée est importante et plus les CVs tendent vers celui d'une électrode nue. La **Figure 4-17D** montre des CVs simulés avec le logiciel COMSOL Multiphysic en implémentant le mécanisme représenté en **Figure 4-17A**. Les valeurs de $E^{0'}$ et les concentrations surfaciques de la sonde redox adsorbée sont déterminées à partir de la **Figure 4-17B**. La valeur de k^0 est

arbitrairement fixée à 1400 s^{-1} , une valeur suffisamment large pour que cette étape de transfert électronique soit toujours rapide, comme nous l'observons expérimentalement (écart de pic nul en **Figure 4-17B**). Cette valeur est celle mesurée pour des groupes ferrocènes terminant une SAM d'undecanethiol [28, 30]. Seul le paramètre k_1 est ajusté. Nous obtenons un très bon accord entre la simulation et l'expérience avec une valeur $k_1 = 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. A la fois le déplacement du pic anodique et l'augmentation du pic cathodique sont reproduit correctement. La valeur de k_1 obtenue de l'ajustement est environ dix fois inférieure à celle déterminée pour des SAMs terminées par du ferrocène et du ferricyanure en solution [31]. Nous avons par ailleurs vérifié qu'elle ne dépende pas de la valeur de k^0 utilisée tant que cette dernière est supérieure à 20 s^{-1} . Les **Figure 4-18A** et **Figure 4-18B** comparent des CVs expérimentaux (A) et simulés (B) à $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ (courbes noires), $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ (courbes rouges) et $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ (courbes bleues) pour une concentration de $3 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ de ferrocyanure adsorbé. L'augmentation du pic anodique et son déplacement vers les potentiels positifs avec une vitesse croissante sont correctement reproduits. Les tendances sur le pic cathodique sont reproduites qualitativement. Le courant est, dans notre cas, limité par la cinétique de la réaction biomoléculaire et non pas la cinétique de transfert tunnel entre le couple adsorbé et l'électrode.

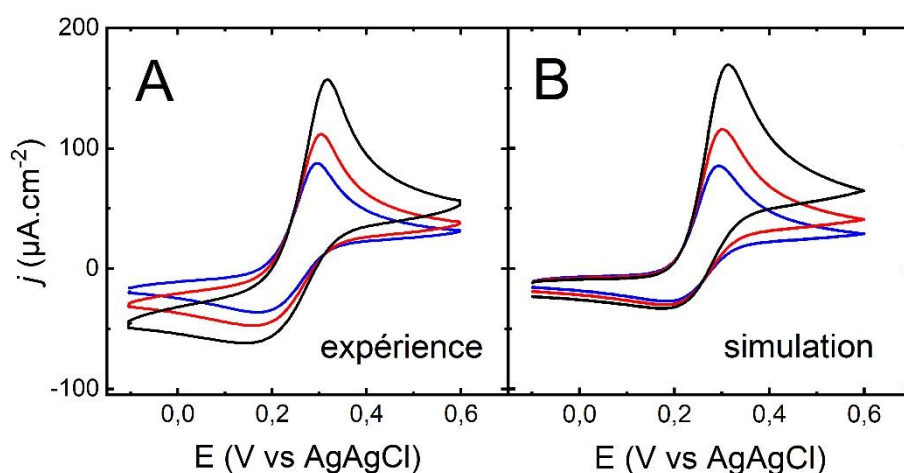


Figure 4-18 (A) CVs enregistrés pour une électrode d'AUT-SAM ayant été incubé 5 min dans 10 nM ferrocyanure puis rincée et immergée dans une solution de 0.1 M NaF pH = 7,0 contenant 0,45 mM de FcMeOH (20% sous forme oxydée). Les courbes noire, rouge et bleue correspondent respectivement à $v = 0,5$; $0,2$ et $0,1 \text{ V.s}^{-1}$. La quantité de ferrocyanure adsorbé sur l'électrode est de $\Gamma = 3 \text{ pmol.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ (mesuré par intégration des pics sur la courbe rouge en **Figure 4-17B**). Les paramètres de la simulation sont les mêmes qu'en **Figure 4-17D**.

Il est intéressant de noter que même une quantité minime (dixième de pmol.cm^{-2}) d'espèce redox adsorbée peut, si le E^0 le permet, rétablir partiellement voire complètement l'électrochimie à l'électrode même si cette dernière est recouverte d'un film isolant continu. Une dizaine de fmol.cm^{-2} de ferrocyanure adsorbé peut entraîner un courant de médiation de quelque $\mu\text{A.cm}^{-2}$ en présence de 0,45 mM de FcMeOH. Ce courant est facilement détectable. Ce courant de médiation présente des différences majeures avec un courant de trou traité dans le **Chapitre 3**. La position relative des E^0 des couples adsorbés et en diffusion peut par exemple donner lieu à une rectification du courant [32, 33].

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons analysé quantitativement la réponse électrochimique du ferrocyanure adsorbé sur la SAM-AUT en l'absence et en présence d'une sonde redox en solution. Nous avons mis en évidence l'origine électrostatique de l'adsorption et tenté d'élucider l'influence de la charge de la SAM sur la réponse électrochimique. A l'aide du modèle de S-W, nous avons fait apparaître clairement la charge

positive de la SAM-AUT et sa protonation/dé-protonation selon le pH de la solution. Nous avons mis aussi en évidence le caractère local (~nm) de la mesure électrochimique pour sonder le potentiel de la SAM.

4.5 Références

1. Finklea HO, Snider DA, Fedyk J, Sabatani E, Gafni Y, Rubinstein I. Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. *Langmuir*. 1993;9(12):3660-3667. doi:10.1021/la00036a050
2. Eckermann AL, Feld DJ, Shaw JA, Meade TJ. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coord Chem Rev*. 2010;254(15-16):1769-1802. doi:10.1016/j.ccr.2009.12.023
3. Chi Q, Zhang J, Andersen JET, Ulstrup J. Ordered Assembly and Controlled Electron Transfer of the Blue Copper Protein Azurin at Gold (111) Single-Crystal Substrates. *J Phys Chem B*. 2001;105(20):4669-4679. doi:10.1021/jp0105589
4. Khoshtariya DE, Dolidze TD, Shushanyan M, Davis KL, Waldeck DH, van Eldik R. Fundamental signatures of short- and long-range electron transfer for the blue copper protein azurin at Au/SAM junctions. *Proc Natl Acad Sci*. 2010;107(7):2757-2762. doi:10.1073/pnas.0910837107
5. Honeychurch M. Double layer effects on the voltammetry of self assembled monolayers. *Recent Res Dev Electroanal* Published online 2000:1-16. <http://scholar.google.com/scholar?start=20&q=mj+honeychurch&hl=en#9>
6. Bard AJ, Faulkner LL. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. In: Vol 2. Elsevier; 2012. doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9
7. Savéant J-M. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*; 2006. doi:10.1002/0471758078
8. Laviron E. Theoretical study of a simple redox system with adsorption of the reactants on a rotating disk electrode. Part I. The reaction path in the case of a langmuirian adsorption equilibrium. *J Electroanal Chem*. 1981;124(1-2):19-33. doi:10.1016/S0022-0728(81)80282-3
9. Albery WJ, Boutelle MG, Colby PJ, Hillman AR. The kinetics of electron transfer in the thionine-coated electrode. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. 1982;133(1):135-145. doi:10.1016/0022-0728(82)87012-5
10. Nahir TM, Bowden EF. The distribution of standard rate constants for electron transfer between thiol-modified gold electrodes and adsorbed cytochrome c. *J Electroanal Chem*. 1996;410(1):9-13. doi:10.1016/0022-0728(96)04551-2
11. Rowe GK, Carter MT, Richardson JN, Murray RW. Consequences of Kinetic Dispersion on the Electrochemistry of an Adsorbed Redox-Active Monolayer. *Langmuir*. 1995;11(5):1797-1806. doi:10.1021/la00005a059
12. Zaleski S, Cardinal MF, Klingsporn JM, Van Duyne RP. Observing Single, Heterogeneous, One-Electron Transfer Reactions. *J Phys Chem C*. 2015;119(50):28226-28234. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10652
13. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J Electroanal Chem*. 1979;101(1):19-28. doi:10.1016/S0022-0728(79)80075-3
14. Matsuda H, Aoki K, Tokuda K. Theory of electrode reactions of redox couples confined to electrode surfaces at monolayer levels. Part I. Expression of the current-potential relationship for simple redox reactions. *J Electroanal Chem*. 1987;217:1-13. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002207288785060X>

15. Alévêque O, Blanchard PY, Gautier C, Dias M, Breton T, Levillain E. Electroactive self-assembled monolayers: Laviron's interaction model extended to non-random distribution of redox centers. *Electrochem commun.* 2010;12(11):1462-1466. doi:10.1016/j.elecom.2010.07.039
16. Alévêque O, Levillain E. A generalized lateral interactions function to fit voltammetric peaks of self-assembled monolayers. *Electrochem commun.* 2016;67:73-79. doi:10.1016/j.elecom.2016.04.003
17. van Soestbergen M. Frumkin-Butler-Volmer theory and mass transfer in electrochemical cells. *Russ J Electrochem.* 2012;48(6):570-579. doi:10.1134/S1023193512060110
18. Langmuir I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J Am Chem Soc.* 1918;40(9):1361-1403. doi:10.1021/ja02242a004
19. Schuhmann W, Schmidt HL, Ohara TJ, Heller A. Electron Transfer between Glucose Oxidase and Electrodes via Redox Mediators Bound with Flexible Chains to the Enzyme Surface. *J Am Chem Soc.* 1991;113(4):1394-1397. doi:10.1021/ja00004a048
20. Smith CP, White HS. Theory of the Interfacial Potential Distribution and Reversible Voltammetric Response of Electrodes Coated with Electroactive Molecular Films. *Anal Chem.* 1992;64(20):2398-2405. doi:10.1021/ac00044a017
21. Rowe GK, Creager SE. Interfacial Solvation and Double-Layer Effects on Redox Reactions in Organized Assemblies. *J Phys Chem.* 1994;98(21):5500-5507. doi:10.1021/j100072a017
22. Cortés E, Rubert AA, Benitez G, Carro P, Vela ME, Salvarezza RC. Enhanced Stability of Thiolate Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Nanostructured Gold Substrates. *Langmuir.* 2009;25(10):5661-5666. doi:10.1021/la804251a
23. Fawcett WR, Fedurco M, Kovacova Z. Double Layer Effects at Molecular Films Containing Acid/Base Groups. *Langmuir.* 1994;10(7):2403-2408. doi:10.1021/la00019a062
24. Levine S. Adsorption isotherms in the electric double layer and the discreteness-of-charge effect. *J Colloid Interface Sci.* 1971;37(3):619-634. doi:10.1016/0021-9797(71)90340-7
25. Andreu R, Calvente JJ, Fawcett WR, Molero M. Discreteness of charge and ion association effects on electroactive self-assembled monolayers. *Langmuir.* 1997;13(19):5189-5195. doi:10.1021/la970398l
26. Macdonald JR, Barlow CA. Discreteness-of-Charge Adsorption Micropotentials. *J Electrochem Soc.* 1966;113(10):978. doi:10.1149/1.2423769
27. Bergren AJ, Porter MD. Selectivity mechanisms at self-assembled monolayers on gold: Implications in redox recycling amplification systems. *J Electroanal Chem.* 2007;599(1):12-22. doi:10.1016/j.jelechem.2006.07.042
28. Alleman KS, Weber K, Creager SE. Electrochemical Rectification at a Monolayer-Modified Electrode. *J Phys Chem.* 1996;100(42):17050-17058. doi:10.1021/jp962193b
29. Soto CM, Molina A, González J. Comparison Between a Charge Transfer Process and an Electrocatalytic Process in Cyclic Voltammetry and Cyclic Voltcoulometry. Application to the Oxidation of Ferrocyanide at a Ferrocene-Monolayer Modified Gold Electrode. *Electroanalysis.* 2010;22(1):106-112. doi:10.1002/elan.200900305
30. Sumner JJ, Weber KS, Hockett LA, Creager SE. Long-Range Heterogeneous Electron Transfer Between Ferrocene and Gold Mediated By n -Alkane and N -Alkyl-Carboxamide Bridges. *J Phys Chem B.* 2000;104(31):7449-7454. doi:10.1021/jp000992v
31. Mayall RM, Birss VI, Creager SE. Digital Simulation and Experimental Validation of Redox Mediation at an Electroactive Monolayer-Coated Electrode. *J Electrochem Soc.* 2020;167(4):046512.

doi:10.1149/1945-7111/ab77a3

32. Berchmans S, Ramalechume C, Lakshmi V, Yegnaraman V. Diode like electron transfer in mixed monolayer assembly. *J Mater Chem.* 2002;12(8):2538-2542. doi:10.1039/b111030f
33. Oh S-K, Baker LA, Crooks RM. Electrochemical Rectification Using Mixed Monolayers of Redox-Active Ferrocenyl Dendrimers and n-Alkanethiols. *Langmuir.* 2002;18(18):6981-6987. doi:10.1021/la020382h

5 CHAPITRE 5

Electrochimie médiée par un réseau de NPs adsorbées sur une SAM

5.1 Introduction

Plusieurs auteurs ont étudié le rétablissement du transfert électronique sur des électrodes recouvertes par une couche organique (quelques nm au plus) décorées par des NPs d'or. Nous nous restreindrons à décrire ici des systèmes « modèles » pour lesquels l'épaisseur du film organique, la densité et la distribution spatiale des NPs sont connues. Le diamètre des NPs dans ces études est couramment de 10 à 30 nm, tandis que l'épaisseur et la nature de la couche organique est variable. Le groupe de Fermin a utilisé des SAMs d'acide mercapto-undecanoïque (MUA) recouvertes d'une ou plusieurs couches de polymère chargé afin de (i) faire varier l'épaisseur et (ii) apporter une charge positive pour ancrer des NPs de charge négative [1, 2, 3, 4]. L'équipe de Gooding a utilisé des couches d'éthylenediamine électrodéposées sur électrodes de carbone ainsi que des SAMs d'alcanethiol de longueur variable fonctionnalisées avec un groupement amine ($n = 2$ à 11). La **Figure 5-1** montre des résultats clés obtenus par l'équipe de Gooding sur des SAMs terminées par des amines et déposées sur or [5]. La longueur de la chaîne varie entre 2 et 11 carbones et des NPs d'or (de 12 nm de diamètre) sont adsorbées sur la SAM. Des spectres d'impédance mesurés dans une solution de ruthénium hexamine (RuHex) ont été utilisés pour caractériser la cinétique du transfert électronique.

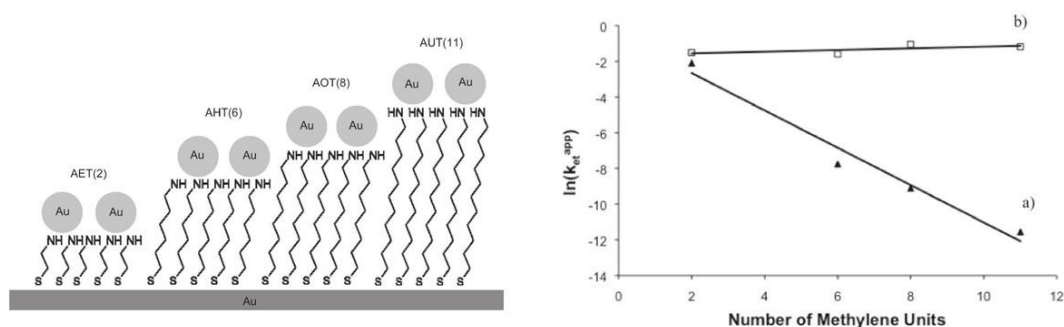


Figure 5-1 SAMs de différentes longueurs utilisées par le groupe du Pr. Gooding pour étudier l'effet de l'épaisseur de la barrière tunnel sur la cinétique de transfert électronique. A droite sont indiquées les constantes de transfert électronique standard déterminées sur SAM nue (a) et modifiée par des NPs (b). Ces figures sont extraites de la référence [5].

Les spectres d'impédance ont également été modélisés selon un circuit de Randles dont est extraite la résistance de transfert de charge R_{CT} . Les auteurs ont déterminé ensuite la valeur de la constante de transfert électronique standard k^0 à partir de l'équation suivante :

$$R_{CT} = \frac{RT}{n^2 F^2 \theta k^0 [\text{redox}] S_{\text{géo}}} = \frac{RT}{n^2 F^2 \Gamma \pi r_{NP}^2 k^0 [\text{redox}] S_{\text{géo}}} \quad \text{Eq. 5-1}$$

Cette équation est issue d'une adaptation à l'impédance du modèle Savéant-Amatore-Tessier (SAT) [2]. Le taux de couverture des NPs a été obtenu indépendamment par MEB. Leur densité de $4,9 \times 10^9 \text{ NP.cm}^{-2}$ représente un taux de couverture $\theta = 5 \times 10^{-3}$ (surface projetée des NPs). Des mesures avec des SAMs de différentes longueurs, modifiées ou non par des NPs, leur ont permis de déterminer une valeur de k_{app} en fonction du nombre de carbone (cf **Figure 5-1**, panneau de droite). Il apparaît que k_{app} diminue exponentiellement avec l'épaisseur de la SAM nue (courbe a) tandis que k^0 reste constant en présence des NPs. Ce résultat est important car il démontre que le courant passe par les NPs. Des mesures de ce type,

réalisées avec des couches organiques plus ou moins complexes et un autre couple redox, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, ont confirmé ce fait, avec des valeurs de k_{app} comprises entre 0,01 et 0,0005 cm.s^{-1} .

Les détails des différentes mesures trouvées dans la littérature sont regroupés dans le **Tableau 5-1**. Pour tous ces exemples, le taux de couverture de NPs et la taille des NPs sont respectivement de 0,05 – 0,005 et de 10 - 30 nm de diamètre. Pour le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, les valeurs de k_{app} sont voisines de celles mesurées sur or nu, i.e. 0,015 cm.s^{-1} [6]. Pour le RuHex, qui est un couple redox beaucoup plus rapide ($k^0 = 10 - 15 \text{ cm.s}^{-1}$) [7], le k_{app} déterminé sur NP est nettement inférieur. Ce résultat a été mis en évidence dans le travail de Diao [11]. La **Figure 5-2** montre des CVs mesurés par le groupe de Diao sur des électrodes d'or recouvertes d'une SAM d'AUT et incubées dans une solution de NPs (13 nm de diamètre). Les CVs des **Figure 5-2A** et **Figure 5-2C** sont enregistrés pour différentes vitesses de balayage avec des SAMs recouvertes de $1,75 \times 10^{10}$ et $1,23 \times 10^{11} \text{ NP.cm}^{-2}$ (valeurs estimées à partir d'images MEB, **Figure 5-2B** et **Figure 5-2D**).

Tableau 5-1. Exemples d'électrodes modifiées par une couche organique et ré-activées par adsorption de NP. La troisième colonne donne la valeur mesure de k_{app} sur les NPs.

Couche	Redox	$k_{\text{app}} (\text{cm.s}^{-1})$	Référence
MUA-PLL-PGA SiO ₂ -AuNP	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$0,026 \pm 0,014$	3
MUA-PLL-PGA-AuNP	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$0,025 \pm 0,012$	2
MAA/MUA-PLL-AuNP	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,014	4
ODT-AuNP	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,011	8
pSi-C11-dithiol/acid-AuNP	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,001 - 0,0002	9
AET/AUT-AuNP	RuHex	0,2 - 0,3	5
ethylenediamine-AuNP	RuHex	0,34	10
AUT-AuNP	RuHex	0,07	11

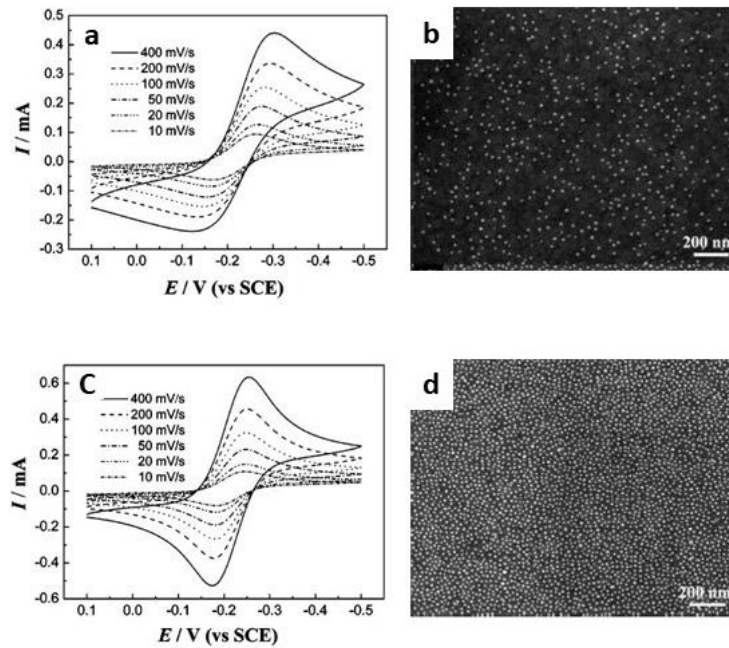


Figure 5-2 CVs dans une solution de 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et 1 M KCl à différentes vitesses de balayage d'une électrode Au/AUT après immersion 20 min (a) et 1440 min (c) dans une solution d'environ 1 nM AuNPs de diamètre 13 nm. Images MEB des électrodes Au/AUT après 20 min (b) et 1440 min (d) d'incubation dans la solution colloïdale. D'après la référence [11].

Les auteurs observent que l'écart entre les pics est > 60 mV et varie avec la vitesse de balayage, ce qui est la signature d'un transfert électronique lent. Nous notons que les auteurs mesurent la vitesse de transfert électronique en la comparant à une résistance en série, comme par exemple celle de la solution. Bien qu'en CV la chute ohmique en solution produise le même effet qu'un transfert électronique lent, il ne s'agit pas du même phénomène. Pour preuve, une résistance série affecte la limite haute fréquence d'un diagramme de Nyquist, tandis qu'une résistance au transfert électronique affecte le demi-cercle du diagramme. On verra plus loin, que nos travaux montrent bien que c'est le diamètre du demi-cercle du diagramme de Nyquist qui varie en présence de NPs, en accord avec les travaux cités dans le **Tableau 5-1**. Par ailleurs, les résultats de Diao [11] montrent que la constante de transfert électronique par NP est bien constante quel que soit le taux de couverture de NPs.

Dans ce chapitre nous allons caractériser par voltammétrie et spectroscopie d'impédance le transfert électrochimique entre une sonde redox FcMeOH en solution et une électrode Au/SAM-AUT sur laquelle sont immobilisées des NPs d'or. La cinétique d'adsorption des NPs sera étudiée par des mesures EIS et des observations MEB. Nous présenterons des simulations numériques des CVs et des spectres EIS, avec pour seul paramètre ajustable la cinétique redox sur les NPs (k_{NP}) en fonction de la densité surfacique des NPs, et comparons k_{NP} avec la cinétique de transfert du FcMeOH sur Au (k^0).

5.2 Résultats et discussion

5.2.1 Adsorption de NPs sur la SAM suivie par électrochimie et MEB

5.2.1.a) Isotherme d'adsorption

Les électrodes Au/SAM sont immergées jusqu'à l'équilibre dans des solutions colloïdales de différentes concentrations. Elles sont ensuite observées par MEB. Les images sont prises à différents points de l'électrode afin de s'assurer de l'homogénéité de la surface. La **Figure 5-3A** montre une image MEB d'une électrode Au/SAM/NPs après 3h d'immersion dans une solution contenant 1,6 nM AuNPs et 2 mM trisodium citrate (CT). Sur cette image, les AuNPs adsorbées sont séparées de manière relativement homogène. On note la présence de groupes comprenant 3 à 6 nanoparticules. La densité surfacique des AuNPs, Γ_{MEB} , est déterminée par comptage des NPs dans chaque image. La **Figure 5-3B** montre la variation de la densité surfacique des NPs en fonction de la concentration de la solution colloïdale.

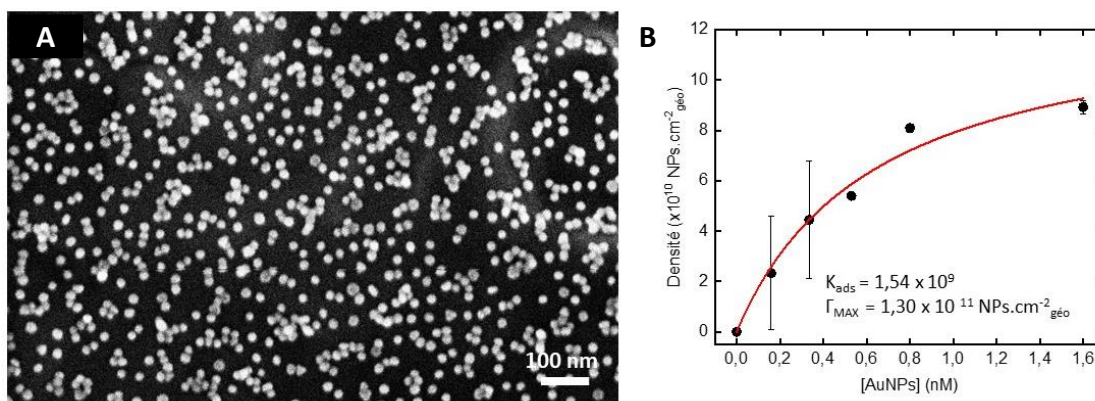
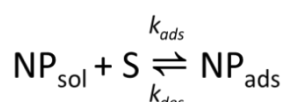


Figure 5-3 (A) Image MEB des électrons rétrodiffusés d'une électrode d'or recouverte d'une couche de SAM après 3h d'immersion dans une solution contenant 1,6 nM AuNPs et 2 mM CT. (B) Densité de AuNPs adsorbées à la surface en fonction de la concentration de AuNPs en solution. La courbe rouge est un ajustement des données selon une isotherme de Langmuir avec les paramètres Γ_{max} et K_{ads} indiqués dans la figure.

Les données de la **Figure 5-3B** sont analysées selon une isotherme de Langmuir [12] qui reflète l'équilibre suivant :



Où NP_{sol} , S, NP_{ads} , sont respectivement les NPs présentes en solution, les sites d'adsorption sur la SAM, et les NP adsorbées. k_{ads} et k_{des} sont les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption. Le rapport $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ est égal à la constante d'adsorption K_{ads} . Cette isotherme suppose que chaque site d'adsorption sur la SAM est occupé par une seule AuNP et qu'il n'y a pas d'interactions entre les sites d'adsorption. La courbe rouge en **Figure 5-3B** est un ajustement des données selon l'Eq. 5-2:

$$\Gamma_{\text{MEB}} = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_{\text{ads}}[\text{AuNPs}]}{1 + K_{\text{ads}}[\text{AuNPs}]} \quad \text{Eq. 5-2}$$

où Γ_{max} est la densité surfacique maximale d'adsorption. L'analyse des données de la **Figure 5-3B** selon cette isotherme est satisfaisante ($R^2 = 0,979$) et donne $\Gamma_{\text{max}} = (1,30 \pm 0,16) \times 10^{11}$ NPs $\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et $K_{\text{ads}} = (1,54 \pm 0,41) \times 10^9 \text{ M}^{-1}$.

Le **Tableau 5-2** compare les résultats de ce travail avec une sélection de données issues de la littérature pour l'adsorption de NPs recouvertes de citrates sur différentes couches organiques. Les deux colonnes de gauche indiquent la nature de la couche organique et sa terminaison chimique. Les autres colonnes du

tableau reportent le diamètre des NPs, leur concentration en solution, ainsi que leur densité surfacique. Pour des concentrations en AuNPs de l'ordre du nM, les densités mesurées par microscopie (AFM ou MEB) sont voisines de 10^{10} NPs.cm⁻²_{géo}, ce qui est en proche de nos observations. Il est à noter que lorsque les SAMs sont terminées par une fonction thiol, il se forme une liaison chimique avec les AuNPs. Pour les SAM-AUT, le pH de la solution colloïdale étant de 6-7, les fonctions aminées sont partiellement protonées. Le PLL est également chargé positivement. Dans ces deux derniers cas, les AuNPs sont immobilisées par interactions électrostatiques entre les amines protonées de la SAM (charge > 0) et les citrates déprotonés (charge < 0) qui recouvrent les NPs. Il n'y a cependant pas d'influence notable de la chimie employée sur la densité surfacique des NPs.

Tableau 5-2 Récapitulatif des densités déterminées par MEB ou AFM de AuNPs recouvertes de citrates de tailles similaires sur un substrat préalablement recouvert d'une couche organique

Substrat	Terminaison chimique	d_{AuNP} (nm)	[AuNPs] (nM)	Densité ($\times 10^{10}$ NPs.cm ⁻² _{géo})	Ref
Au/AUT	- NH ₃ ⁺	19,07 ± 0,32	1,6	8,9 ± 0,26	Ce travail
Au/AUT	- NH ₃ ⁺	13	14,7 ^a	11,23	11
Au/MUA-PLL	- COOH/PLL	19 ± 3	4,05 ^a	4	1
Si/C ₁₁ -SH	- SH	20 ± 5	4,05 ^a	3,2	9
Au/ODT	- SH	13	10,3	6,5	8
Au/ODT	- SH	13	17	1,16	13

^a concentrations calculées à partir du protocole de synthèse avec un rendement de 100% ; avec MUA : acide mercapto-undecanoïque ; PLL : Poly-L-Lysine ; ODT : 1,8 - octadecandithiol

5.2.1.b) Cinétique d'adsorption des NPs

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, il est nécessaire de quantifier la densité surfacique des NPs en fonction du temps d'adsorption. Une manière de faire consiste à mesurer la capacité interfaciale qui est proportionnelle à la surface d'or exposée à la solution. La capacité interfaciale est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Après chaque immersion dans la solution colloïdale, l'électrode est rincée dans de l'eau Milli-Q puis caractérisée par EIS dans une solution 0,1 M NaClO₄. La **Figure 5-4** montre l'évolution du diagramme de Nyquist pour une électrode Au/SAM en fonction de la durée d'adsorption des AuNPs. Les diagrammes de Nyquist ont la forme d'une droite légèrement inclinée, ce qui est caractéristique d'un R_sC présentant une dispersion de la capacité interfaciale en fonction de la fréquence appliquée. Pour des temps d'adsorption croissants, la partie imaginaire diminue. C'est également le cas pour la partie réelle après 30 s d'adsorption.

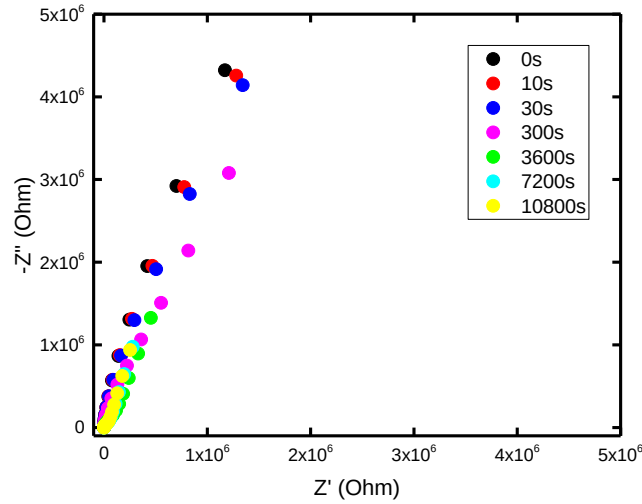


Figure 5-4 Diagrammes de Nyquist d'une électrode Au/SAM-AUT/NP dans une solution 0,1 M NaClO₄. La densité surfacique des NPS résulte de leur adsorption dans une solution contenant 0,8 nM AuNPs et 1,175 mM TC ; E = 0,22 V vs Ag/AgCl ; Fq = [10⁻¹ ; 10⁴ Hz] ; Amplitude = 10 mV.

Afin de déterminer la capacité interfaciale, il faut définir un circuit équivalent pour ajuster chaque diagramme. La **Figure 5-5A** montre une proposition de la surface Au/SAM/NPs. Cette surface peut se schématiser avec le circuit équivalent de la **Figure 5-5B**, où R_{SAM} , C_{SAM} , C_{AuNP} et R_s sont respectivement la résistance tunnel entre l'électrode d'or et une NP, la capacité caractéristique de l'interface entre la SAM et la solution, la capacité caractéristique de l'interface entre les NPs et la solution, et la résistance de la solution. Aux basses fréquences, Z' est très inférieure à $-Z''$. Ceci implique que lorsque R_{SAM} est en série avec C_{AuNP} , il est négligeable par rapport à la capacité. Le circuit équivalent devient une résistance en série de capacités interfaciales en parallèle les unes des autres. Ce circuit se simplifie par une résistance en série d'une seule capacité interfaciale, $C_{tot}(t)$, qui est égale à la somme de toutes ces capacités (Eq. 5-3). Le schéma équivalent simplifié est représenté en **Figure 5-5C**.

$$C_{tot}(t) = \sum C_{AuNP} + C_{SAM} \quad \text{Eq. 5-3}$$

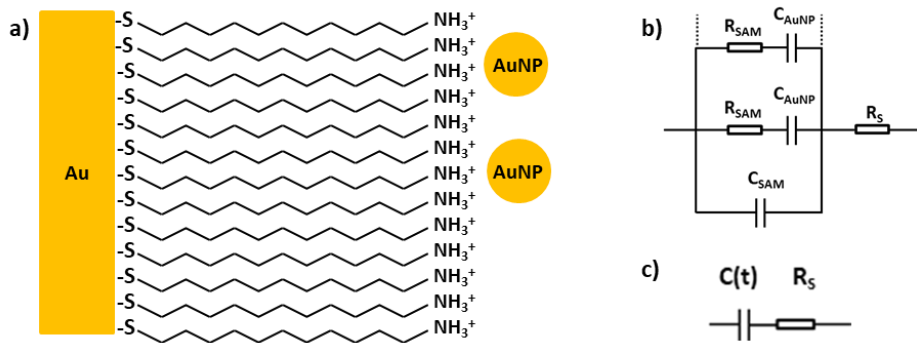


Figure 5-5 a) Schéma de la surface d'une électrode d'or recouverte d'une couche d'AUT après adsorption de AuNPs. b) Schéma électrique équivalent où R_{SAM} , C_{SAM} , C_{AuNP} et R_s sont respectivement la résistance de transfert électronique à travers la SAM, la capacité caractéristique de l'interface entre la SAM et la solution, la capacité caractéristique de l'interface entre une NP et la solution et la résistance de la solution. c) Schéma électrique simplifié où $C_{tot}(t)$ est la capacité interfaciale totale.

A partir du circuit équivalent de la **Figure 5-5C**, la capacité interfaciale équivalente est estimée selon la méthode explicitée dans le **Chapitre 2**, section 2.4.3. A partir des variations relatives de la capacité interfaciale, on peut estimer la densité surfacique des AuNPs à l'aide des Eq. 5-4 et Eq. 5-5. La **Figure 5-6** montre, en échelle log-log, la variation *relative* ΔC (Eq. 5-6) en fonction du temps d'adsorption :

$$\Delta C(t) = \frac{C_{\text{tot}}(t) - C_{\text{tot}}(t = 0s)}{C_{\text{tot}}(t = t_{\text{final}}) - C_{\text{tot}}(t = 0s)} \quad \text{Eq. 5-4}$$

Où $C_{\text{tot}}(t = 0s)$ et $C(t = t_{\text{final}})$ sont respectivement la capacité mesurée de la SAM nue avant adsorption des AuNPs et la capacité mesurée en fin d'expérience. La densité surfacique des AuNPs à chaque temps d'adsorption est estimée comme suit :

$$\Gamma_{\text{recalibrée}} = \Delta C \times \Gamma_{\text{MEB}} \quad \text{Eq. 5-5}$$

Les courbes rouges de la **Figure 5-6** sont un ajustement des données selon l'équation :

$$\Delta C = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Eq. 5-6}$$

où τ est un temps caractéristique qui s'exprime :

$$\frac{1}{\tau} = k_{\text{ads}}[\text{AuNPs}] + k_{\text{des}} \quad \text{Eq. 5-7}$$

Les ajustements donnent $1/\tau$ variant entre 1 et $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour des concentrations de la solution colloïdale variant entre 0,335 et 1,6 nM.

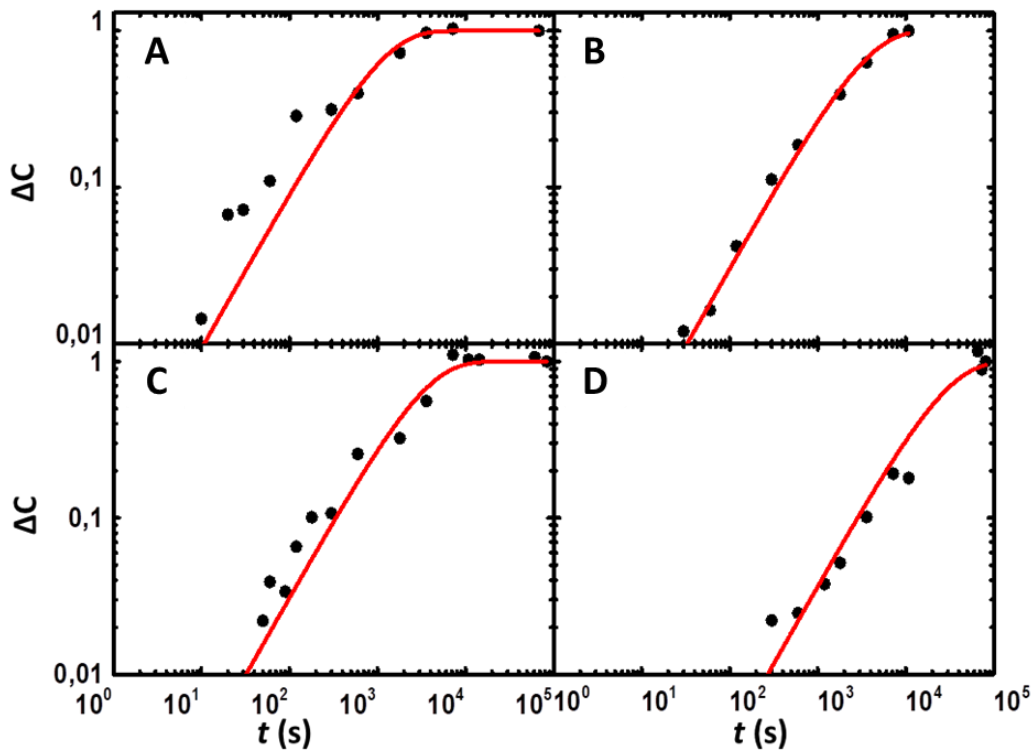


Figure 5-6 Variations relatives de la capacité totale obtenue par mesures EIS dans 0,1 M NaClO₄ ou 0,1 M H₂SO₄ au cours de l'adsorption des AuNPs à différentes concentrations : (A) 1,6 nM AuNPs et 2 mM CT ; (B) et (C) 0,8 nM AuNPs et 1,175 mM TC et (D) 0,335 nM AuNPs et 0,68 mM TC. Pour chaque courbe, les ajustements sont effectués selon l'Eq. 5-6.

La **Figure 5-7** montre la variation de l'inverse du temps caractéristique ($1/\tau$) en fonction de la concentration de la solution colloïdale au cours de l'adsorption et son ajustement selon l'Eq. 5-6. Cet ajustement donne des valeurs de k_{ads} et k_{des} valant respectivement $6,9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $-2,2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec un R^2 de 0,97. L'ajustement donne $k_{\text{des}} < 0$, ce qui n'a pas de sens physique. Cette erreur peut être causée par des incertitudes de mesure. Néanmoins, K_{ads} est égal au rapport de k_{ads} par k_{des} . Pour un k_{ads} de l'ordre de 10^5 , nous estimons une valeur de k_{des} de l'ordre de 10^{-4} si on prend $K_{\text{ads}} \sim 10^9$. Une cinétique d'adsorption des AuNPs sur une couche organique MUA-PLL a été déterminée par Fermin et son équipe [1]. L'inverse du temps caractéristique vaut $1/\tau = 3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ce qui est du même ordre de grandeur que dans ce travail.

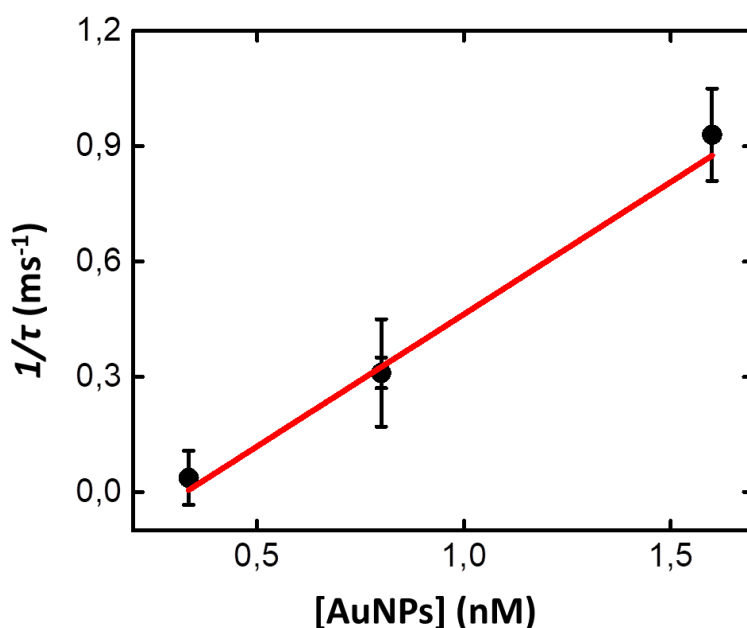


Figure 5-7 Constante cinétique $1/\tau$ en fonction de la concentration de AuNPs au cours de l'adsorption et son ajustement selon l'Eq. 5-7.

5.2.2 Caractérisations du transfert électronique aux électrodes Au/SAM-AUT/NP

Dans cette partie nous présentons les mesures électrochimiques (CV et spectres EIS) d'électrodes Au/SAM-AUT/NPs en présence de FcMeOH. La **Figure 5-8** montre des CVs (A) et des diagrammes de Nyquist (B) mesurés sur la même électrode Au/SAM-AUT modifiée pour des durées croissantes d'adsorption de NPs. Lorsque la densité de NPs augmente l'écart entre les pics anodiques et cathodiques (**Figure 5-8A**) ainsi que la résistance du transfert de charge (demi-cercle **Figure 5-8B**) diminuent jusqu'à l'obtention, après 7200 s, d'une réponse électrochimique similaire à celle sur l'électrode d'or nue (traits discontinus noirs en **Figure 5-8A**). La réactivation progressive du transfert électrochimique est donc clairement liée à l'augmentation de la densité surfacique des NPs adsorbées sur la SAM.

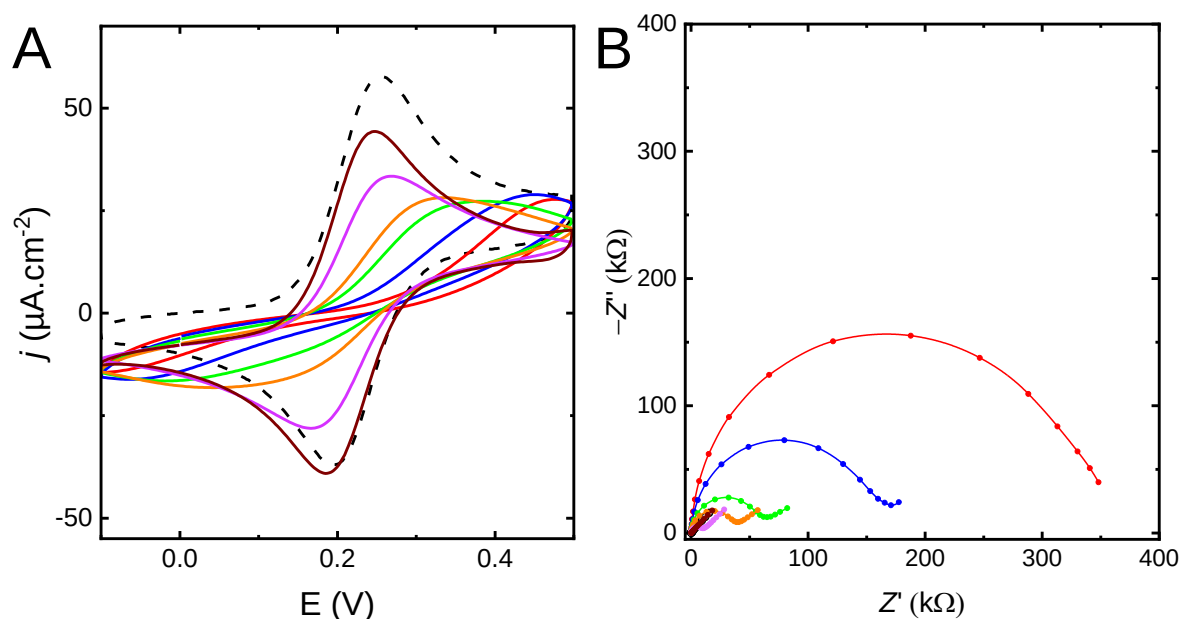


Figure 5-8 CVs (A) et spectres d'impédance (B) enregistrés dans une solution de 0,35 mM FcMeOH et 0,1 M NaClO_4 avec une électrode Au/SAM incubée 0, 20, 60, 120, 300 et 7200 s dans une solution de 0,8 nM AuNP et 1,17 mM CT. Les CVs et spectres d'impédance enregistrés avec une électrode d'or nu sont tracés en noir.

La densité de NPs est estimée pour chaque temps d'adsorption comme il a été expliqué dans la partie 5.2.1. Nous avons utilisé le modèle numérique de trous pour analyser le passage du courant à travers le réseau de NPs. Le modèle numérique considère aussi le passage du courant à travers la SAM. Le facteur $\beta d = 11,05$, qui caractérise le courant tunnel à travers la SAM, est celui qui a été déterminé pour la SAM avant adsorption des NPs (cf. **Chapitre 3**). Le seul paramètre ajustable de la simulation est donc la constante de transfert électronique, k_{NP} , qui décrit la cinétique de transfert électronique à travers une jonction Au/SAM-AUT/NP. Les CVs (courbes rouges) et les spectres d'impédance (courbes rouges) simulés sont tracés en **Figure 5-9** et comparés aux CVs et diagrammes de Bode expérimentaux (symboles noirs). Les taux de couverture déduits des mesures de capacité sont reportés sur les CVs en **Figure 5-9**. Les courbes en pointillés rouges correspondent au courant simulé traversant la SAM. Il est intéressant de noter que le taux de couverture des NPs ($> 10^{-3}$) est très largement supérieur au taux de couverture des trous dans la SAM ($\approx 10^{-5}$). Nous négligeons donc la contribution des trous en présence des NPs. Le rapport C_{red}/C^0 et la concentration totale en espèce FcMeOH sont déterminés par une mesure de CV avec une électrode nue dans la même solution de FcMeOH.

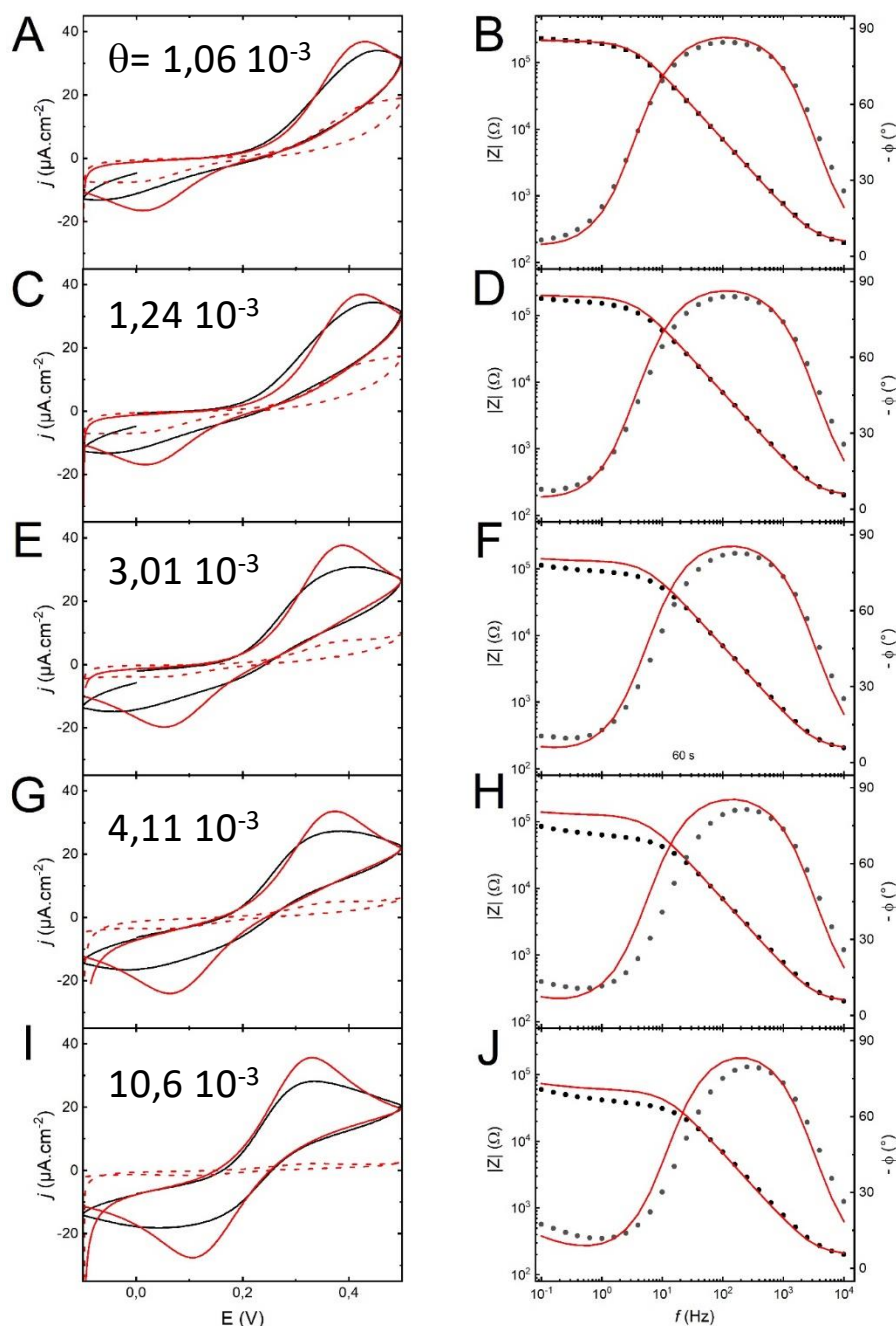


Figure 5-9 CVs et spectres d'impédances enregistrés dans une solution de 0,35 mM FcMeOH et 0,1 M NaClO₄ avec une électrode Au/SAM incubée 10 s (A, B), 20 s (C, D), 30 s (E, F), 60 s (G, H) et 120 s (I, J) dans une solution contenant 0,8 nM AuNP et 1,27 mM CT. Le taux de couverture des NPs θ est indiqué avec le CV. Les traits et symboles noirs sont les données expérimentales. Les courbes rouges sont les simulations. Les CVs en pointillés rouges correspondent au courant traversant la SAM. Les paramètres fixes de la simulation en voltammétrie sont $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, $D = 6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $C^0 = 0,325 \text{ mM}$ avec initialement $C_{\text{Red}}/C^0 = 95\%$. $r_{\text{NP}} = 10 \text{ nm}$, $\beta d = 11,05$ (obtenu par analyse de la SAM nue) et $k_{\text{SAM}} = k^0 e^{-\beta d}$ avec $k^0 = 2 \text{ cm.s}^{-1}$. Les simulations des spectres d'impédance reprennent les mêmes paramètres que pour les CVs excepté la concentration initiale de la solution : le rapport C_{Red}/C^0 est estimé à partir de la simulation de chronoampérométrie, comme expliqué dans le **Chapitre 3** (30 s à $E = 0,215 \text{ V}$) : C_{Red}/C^0 est égal à 0,82 ; 0,82 ; 0,75 ; 0,62 et 0,56. Le seul paramètre ajusté dans ces simulations est k_{NP} . Ce paramètre vaut $0,05 \text{ cm.s}^{-1}$ pour tous les taux de couverture.

L'accord entre les courbes simulées et la branche anodique des CVs est satisfaisant, pour tous les taux de couverture des NPs, car le potentiel seuil du courant anodique simulé est proche de celui expérimental.

L'accord est aussi très bon pour les données EIS si le taux de couverture est plus petit que $3 - 4 \times 10^{-3}$. Les CVs en pointillés rouges mettent en évidence que plus le taux de couverture de NP est grand et plus la contribution de la SAM au courant est faible. Par ailleurs, l'écart entre les pics anodiques et cathodiques expérimentaux passent de 517 mV à 10 s à 275 mV à 120 s. La réduction de l'écart entre les pics indique une accélération du transfert électronique.

Pour autant, l'ajustement de k_{NP} pour les différents taux de couverture donne une valeur de $k_{NP} = 0,05 \text{ cm.s}^{-1}$. Cette valeur est 20 fois plus petite que la valeur de k^0 sur or nu. La cinétique de transfert électronique à travers la jonction Au/SAM/NP n'est donc pas aussi rapide que sur une électrode d'or nue ($k^0 = 2 \text{ cm.s}^{-1}$). Cette conclusion est conforme aux résultats publiés par Diao *et al.* [11] qui ont déterminé $k_{NP} = 7 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ dans le cas du RuHex, alors que $k^0_{\text{RuHex}} = 10 - 15 \text{ cm.s}^{-1}$ sur électrode d'or nue. Cette valeur de k_{NP} , proche de la nôtre, semble relativement indépendante du k^0 de la sonde redox, lorsque cette valeur est suffisamment grande (pour le couple ferri-ferrocyanure, $k_{NP} \approx k^0$, cf. tableau 5-1).

Un écart entre k_{NP} et k^0 est prévu par la théorie développée par Chazalviel et Allongue [15]. La **Figure 5-10A** représente un diagramme de zone issu de cette théorie où la zone orangée correspond à des conditions où la cinétique de transfert électronique est ralentie par la jonction Au/SAM/NP. La frontière entre ces deux zones est estimée selon les relations suivantes :

$$J_0 = J_1 \exp\left(-\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 r_{NP} k_B T}\right) \exp(-\beta d_0 n) \quad \text{Eq. 5-8}$$

La délimitation entre la zone orangée et blanche de la **Figure 5-10A** a été calculée avec un courant d'échange $J_0 = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ soit un rapport $J_1/J_0 = 10^{12}$. La valeur de $J_0 = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ correspond au cas du couple ferri/ferrocyanure. Expérimentalement, nous utilisons des nanoparticules de 20 nm de diamètre et une SAM contenant 11 méthyls (point rouge). Dans notre cas, nous utilisons le couple redox FcMeOH. C'est-à-dire que $J_0 = 0,14 \text{ A.cm}^{-2}$ et $J_1/J_0 = 10^{10}$. La cinétique de transfert est donc affectée par la jonction Au/SAM/NP dès que l'on entre dans la zone bleue. C'est-à-dire que le transfert redox devrait être affecté par la SAM si les chaînes alkyles présentent plus de 20 carbones. Notre SAM-AUT est plus courte.

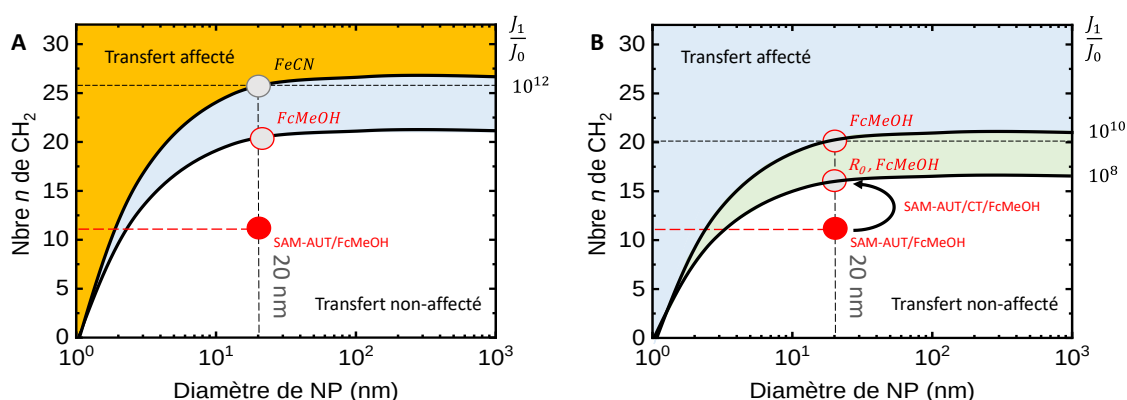


Figure 5-10 (A) Diagramme de zone représentant les conditions (nombre de méthyl de la barrière tunnel et diamètre de la NP) où la cinétique de transfert électronique est affectée ; issu de la Ref. [15]. (B) Même diagramme de zone qu'en (A) mais considérant successivement l'utilisation de FcMeOH comme sonde redox (zone bleue), la présence d'une résistance de contact entre la NP et les citrates qui la recouvrent (zone verte) et la présence de citrate entre la NP et la SAM.

Pour essayer d'expliquer le désaccord entre la théorie et l'expérience, la **Figure 5-10B** représente un diagramme de zone modifié :

- Un point important à prendre en compte concerne l'existence d'une résistance de contact molécule-NP. La théorie de la Ref. [15] ne prend pas en compte de résistance de contact. Pourtant, dans le cas de barrières organiques, des mesures ont montré que la résistance tunnel suit une loi $R = R_0 \exp(\beta d)$ avec R_0 une résistance effective de contact. Et plusieurs travaux ont montré que R_0 dépend de la nature de la fonction chimique terminale de la molécule. Notamment, des mesures de conductances sur molécules uniques (mesures avec une jonction tunnel brisée [16]) et/ou sur un petit nombre de molécules (mesures avec une pointe AFM [17]) ont démontré que R_0 peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Des valeurs de R_0 estimées dans la ref [16] sont regroupées dans le **Tableau 5-3**. En supposant $R_0 = 530 \text{ k}\Omega$ le transfert électrochimique devrait être affecté pour une SAM de plus de 15 carbones (zone verte) contre 11 expérimentalement.

Tableau 5-3 Tableau récapitulatif des résistances de contact entre de l'or et des molécules avec différentes fonctions terminales estimées par mesure de conductance sur molécule unique (STM-BJ) d'après la ref [16]

Fonction	R_0 (k Ω)
-S	20
-NH ₂	351
-COOH	1860

- Enfin, les nanoparticules sont recouvertes de citrates (avec 3 fonctions acide carboxylique). On pourrait donc considérer que la longueur *effective* de la SAM est > 11 carbones, ce qui rapprocherait le point rouge de la zone verte. Cette hypothèse nous semble réaliste car il existe un effet du pré-conditionnement de la SAM-AUT dans une solution de citrates.

Nous allons comparer la réponse électrochimique de deux électrodes, l'une est une SAM-Au fraîchement préparée, tandis que l'autre a été incubée 20 min dans une solution de CT avant d'être incubée dans la solution de NP. Ces électrodes sont nommées respectivement Au/SAM-AUT et Au/SAM-AUT+CT. La **Figure 5-11** compare les CVs enregistrés avec l'électrode Au/SAM-AUT (traits rouges) et l'électrode et Au/SAM-AUT+CT (courbes noires) présentant des densités surfaciques de NPs similaires selon les mesures EIS. Les valeurs exactes du taux de couverture sont données dans la légende de la figure. Dans les premiers instants de l'adsorption ($\theta \sim 10^{-3}$) l'allure des CVs est très similaire (**Figure 5-11A**). Lorsque $\theta \sim 10^{-2}$ l'allure des deux CVs devient nettement différente. L'électrode Au/SAM-AUT présente un CV quasi réversible, indiquant un rétablissement partiel du transfert électrochimique comme discuté plus haut. Par contre, le CV de l'électrode Au/SAM-AUT+CT reste pratiquement inchangé par rapport à celui de la **Figure 5-11A**. Manifestement, l'ajout de nouvelles NPs ne conduit pas à un rétablissement du transfert électrochimique. On en conclue que les NPs adsorbées sur cette électrode, entre 60 et 1800 s, ne participent que très peu à la réponse électrochimique.

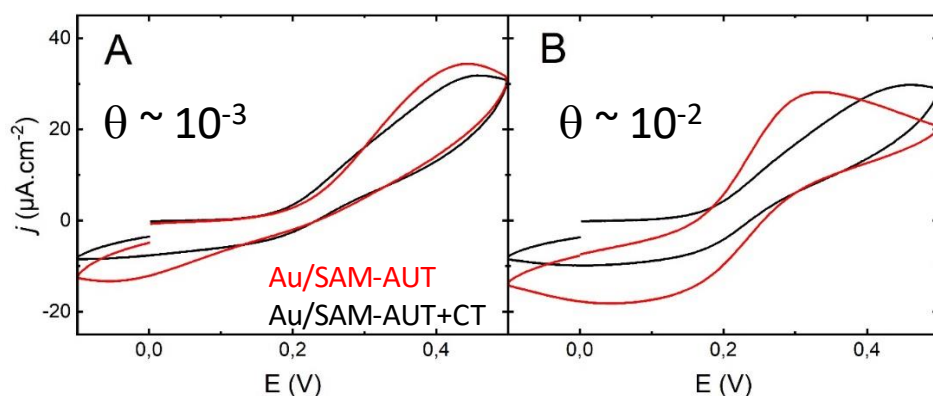


Figure 5-11 CVs enregistrés avec des électrodes Au/SAM-AUT (rouge) et Au/SAM-AUT+CT (noir) avec un faible (A) et un fort (B) taux de couverture de NP. Les CVs rouges sont enregistrés avec une électrode Au/SAM-AUT incubée dans une solution de 0,8 nM NP 1,17 mM CT pour 20 s (A ; $\theta = 1,24 \times 10^{-3}$) et 120 s (B ; $\theta = 1,06 \times 10^{-2}$). Les CVs noirs sont enregistrés avec une électrode Au/SAM-AUT+CT, pré-incubée pendant 20 min dans 0,35 mM CT puis dans une solution de 0,335 nM de NP 0,7 mM CT pour 60 s (A ; $\theta = 1,52 \times 10^{-3}$) et 1800 s (B ; $\theta = 1,35 \times 10^{-2}$).

Pour comprendre cette observation, la **Figure 5-12** montre les variations de la capacité de l'électrode Au/SAM-AUT+CT avec le temps d'incubation dans la solution de CT. La capacité diminue avec le temps d'adsorption. Une diminution de la capacité globale de la SAM était attendue, car l'adsorption de citrates augmente l'épaisseur de la couche organique. Cependant, d'après le **Chapitre 2**, l'étape d'adsorption ne devrait pas durer plus de quelques minutes si l'on se réfère à la cinétique d'adsorption du ferrocyanure sur la SAM. La diminution de la capacité de l'électrode au-delà de 10 min est donc très surprenante. Nous suggérons qu'il se produit une réorganisation structurale lente de la couche de CT adsorbés et/ou de la SAM. Lorsque les électrodes Au/SAM-AUT sont incubées dans une solution colloïdale assez concentrée, les CTs s'adsorbent mais n'ont pas le temps de se réorganiser à la surface. On peut donc suspecter que la structure de la couche de CT joue un rôle important au regard de l'épaisseur effective de SAM et/ou de la résistance de contact R_0 entre les NPs et la SAM-AUT. L'ensemble de ces considérations tend à valider notre interprétation concernant l'écart entre k_{NP} et k^0 .

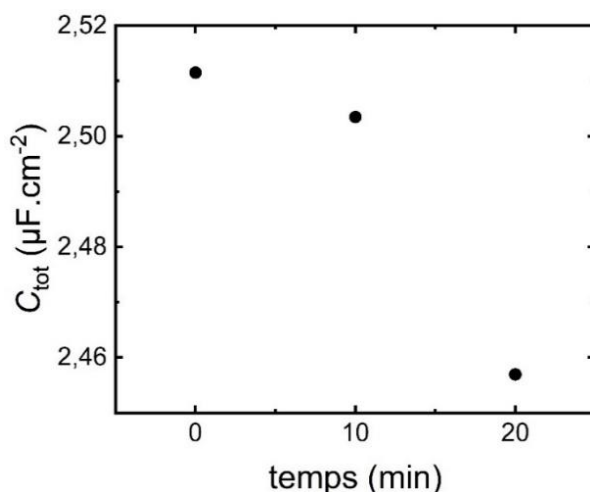


Figure 5-12 Capacité de l'électrode Au/SAM-AUT mesurée au cours d'une incubation dans une solution de 0,35 mM de CT.

Le pré-conditionnement de la SAM-AUT dans la solution de citrate a, semble-t-il, un second effet : la répartition spatiale des NPs très inhomogène comme observée sur l'image MEB de l'électrode Au/SAM-AUT-CT (**Figure 5-13**) alors que le taux de couverture final est proche de la valeur habituelle. Par

comparaison, les NPs s'adsorbent de manière nettement plus homogène sur une SAM-AUT sans pré-conditionnement (**Figure 5-3A**).

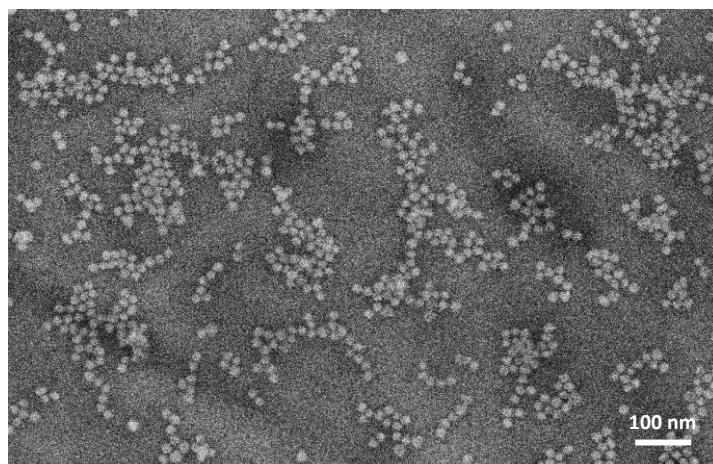


Figure 5-13 Image MEB des électrons rétrodiffusés d'une électrode d'or recouverte d'une couche de SAM-AUT+CT après 24h d'immersion dans une solution contenant 0,335 nM AuNPs et 0,64 mM CT.

5.3 Conclusion

Après un examen approfondi de la littérature, nous avons mis en évidence pour une sonde redox rapide comme le RuHex que la cinétique de transfert électronique sur une jonction Au/SAM/NP pourrait être limitée par la jonction et non pas par le transfert électronique entre la NP et l'espèce redox en solution. Afin de confirmer cette observation, nous avons utilisé une autre sonde redox rapide, le FcMeOH. Après la fabrication et caractérisation des jonctions Au/SAM-AUT/NPs par MEB, leur mesure de capacitance et CV, nous avons utilisé le modèle numérique de trous pour analyser la cinétique de transfert électronique et ainsi pu mettre en évidence que pour le FcMeOH aussi cette cinétique est plus lente que sur électrode d'or nue. Nous avons enfin pu mettre en évidence le rôle important que les citrates peuvent jouer sur la cinétique de transfert électronique apparente. Nous en concluons que nos jonctions Au/SAM/NP ne permettent pas d'observer des cinétiques rapides.

5.4 Références

1. Zhao J, Bradbury CR, Huclova S, Potapova I, Carrara M, Fermín DJ. Nanoparticle-Mediated Electron Transfer Across Ultrathin Self-Assembled Films. *J Phys Chem B*. 2005;109(48):22985-22994. doi:10.1021/jp054127s
2. Zhao J, Bradbury CR, Fermín DJ. Long-range electronic communication between metal nanoparticles and electrode surfaces separated by polyelectrolyte multilayer films. *J Phys Chem C*. 2008;112(17):6832-6841. doi:10.1021/jp710167y
3. Zhao J, Wasem M, Bradbury CR, Fermín DJ. Charge transfer across self-assembled nanoscale metal-insulator-metal heterostructures. *J Phys Chem C*. 2008;112(18):7284-7289. doi:10.1021/jp7101644
4. Bradbury CR, Zhao J, Fermín DJ. Distance-Independent Charge-Transfer Resistance at Gold Electrodes Modified by Thiol Monolayers and Metal Nanoparticles. *J Phys Chem C*. 2008;112(27):10153-10160. doi:10.1021/jp710165d
5. Shein JB, Lai LMH, Eggers PK, Paddon-Row MN, Gooding J. Formation of efficient electron transfer pathways by adsorbing gold nanoparticles to self-assembled monolayer modified electrodes. *Langmuir*. 2009;25(18):11121-11128. doi:10.1021/la901421m

6. Krysiński P, Brzostowska-Smolska M. Three-probe voltammetric characterisation of octadecanethiol self-assembled monolayer integrity on gold electrodes. *J Electroanal Chem.* 1997;424(1-2):61-67. doi:10.1016/S0022-0728(96)04920-0
7. Velmurugan J, Sun P, Mirkin M V. Scanning Electrochemical Microscopy with Gold Nanotips: The Effect of Electrode Material on Electron Transfer Rates. *J Phys Chem C.* 2009;113(1):459-464. doi:10.1021/jp808632w
8. García Raya D, Silien C, Blázquez M, Pineda T, Madueño R. Electrochemical and AFM Study of the 2D-Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles on Dithiol SAMs Tuned by Ionic Strength. *J Phys Chem C.* 2014;118(26):14617-14628. doi:10.1021/jp502692q
9. Le Saux G, Ciampi S, Gaus K, Gooding J. Electrochemical Behavior of Gold Colloidal Alkyl Modified Silicon Surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2009;1(11):2477-2483. doi:10.1021/am900427w
10. Barfidokht A, Ciampi S, Luais E, Darwish N, Gooding J. Distance-Dependent Electron Transfer at Passivated Electrodes Decorated by Gold Nanoparticles. *Anal Chem.* 2013;85(2):1073-1080. doi:10.1021/ac3029486
11. Diao P, Guo M, Zhang Q. How Does the Particle Density Affect the Electrochemical Behavior of Gold Nanoparticle Assembly? *J Phys Chem C.* 2008;112(17):7036-7046. doi:10.1021/jp077653n
12. Langmuir I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J Am Chem Soc.* 1918;40(9):1361-1403. doi:10.1021/ja02242a004
13. Raya DG, Madueño R, Blázquez M, Pineda T. Formation of a 1,8-octanedithiol self-assembled monolayer on Au(111) prepared in a lyotropic liquid-crystalline medium. *Langmuir.* 2010;26(14):11790-11796. doi:10.1021/la101976x
14. Campiña JM, Martins A, Silva F. Selective permeation of a liquidlike self-assembled monolayer of 11-amino-1-undecanethiol on polycrystalline gold by highly charged electroactive probes. *J Phys Chem C.* 2007;111(14):5351-5362. doi:10.1021/jp0662146
15. Chazalviel J-N, Allongue P. On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer. *J Am Chem Soc.* 2011;133(4):762-764. doi:10.1021/ja109295x
16. Chen F, Li X, Hihath J, Huang Z, Tao N. Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: Comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules. *J Am Chem Soc.* 2006;128(49):15874-15881. doi:10.1021/ja065864k
17. Beebe JM, Engelkes VB, Miller LL, Frisbie CD. Contact resistance in metal-molecule-metal junctions based on aliphatic SAMs: Effects of surface linker and metal work function. *J Am Chem Soc.* 2002;124(38):11268-11269. doi:10.1021/ja0268332

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, grâce à des mesures électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, mais aussi des modèles numériques pour ces deux techniques, nous avons revu une par une les modes de conduction dans les jonctions métal/isolant ou métal/isolant/métal. Pour les jonctions métal/isolant, nous avons observé que le courant faradique issu de cette jonction était séparé de deux contributions. La première est un transfert électronique entre la sonde redox en solution, qui a lieu au niveau des trous, et la deuxième est un transfert tunnel à travers la couche organique qui est plus ou moins important selon l'épaisseur de la SAM.

Pour ce qui est des jonction métal/isolant/NPs, nous avons observé le rétablissement du transfert électronique entre la sonde redox en solution et l'électrode au cours de l'adsorption des nanoparticules métalliques. Néanmoins, ce rétablissement du transfert n'est pas complet. En effet, après étude approfondie de la littérature et analyse expérimentale, nous supposons que la cinétique de transfert électronique est limitée par la jonction métal/isolant/NPs. Son origine n'a pas été déterminée.

Nous avons également mis en évidence un effet permselectif de la SAM-AUT en fonction de la charge de la sonde redox. Cette permselectivité est confirmée avec l'adsorption à la surface d'un centre redox de charge opposé à celle de la SAM.

En outre, sur une vision à plus long terme, les jonctions métal/isolant/métal montrent un potentiel large. Il est important de continuer à étudier les jonction métal/isolant/NPs qui présentent une évolution dans l'élaboration de biocapteurs. Néanmoins, il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur ces systèmes. Dans l'optique d'observer l'activité électrochimique d'un élément unique (i.e. une nanoparticule, une enzyme, etc.), il est préférable d'utiliser une couche organique plus longue que celle utilisée au cours de cette thèse afin de diminuer le courant tunnel. En effet, pour une SAM composée de 11 -CH₂, le courant tunnel est trop important pour observer des variations à l'échelle du pA.

Il serait également utile d'utiliser l'adsorption de centres redox ayant une charge opposée à celle de la SAM et d'effectuer des adsorptions avec des variations de pH plus fines afin de déterminer le pKa de la fonction terminale de la couche organique.

Titre : Etude du transfert électronique sur électrode d'or recouverte d'une monocouche moléculaire : Influence de l'adsorption de centres redox ou de nanoparticules métalliques

Mots clés : Electrochimie, Cinétique de transfert électronique, Couche auto-assemblée, Modélisation

Résumé : Les capteurs bio-électrochimiques reposent sur l'association d'une électrode conductrice et d'une couche organique fonctionnalisée. L'intérêt sur ce type de capteur repose sur la flexibilité des choix et des formes des matériaux qui composent cette structure qui permet de s'adapter à un large choix d'applications. Une architecture complexe, visant à augmenter la surface spécifique, et l'ajout de relais conducteurs (ex. (nano)particules métalliques, nanotubes de carbones) améliorent généralement la sensibilité du système mais compliquent fortement l'interprétation détaillée de leur fonctionnement.

Dans cette thèse nous considérons des systèmes modèles composés d'une électrode d'or plane recouverte d'une monocouche auto-assemblée (SAM) fonctionnelle de 11-amino-undecanethiol. Les deux premiers chapitres de résultats sont

consacrés à l'étude comparative du transfert électronique entre l'électrode d'or et une sonde redox soit en solution soit immobilisée sur la SAM. Dans une dernière partie nous étudions l'impact de la présence de nanoparticules métalliques d'or adsorbées sur la SAM sur le transfert électronique avec une sonde redox en solution. Ce travail repose sur l'utilisation de mesures électrochimiques (voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB). Les données sont analysées de manière quantitative selon des modèles analytiques et numériques, développés spécifiquement pour prendre en compte la complexité de systèmes réels, qui nous permettent de décrire la distribution du potentiel aux interfaces, de caractériser les différents chemins de conduction et la vitesse de transfert électronique.

Title : Study of the electronic transfer on gold electrode covered with a molecular monolayer : Influence of the adsorption of redox centers or metallic nanoparticles

Keywords : Electrochemistry, Electron transfer rate, Self-assembled monolayer, Medialization

Abstract : Bio-electrochemical sensors are based on the association of a conductive electrode and a functionalized organic layer. The interest in this type of sensor resides in the flexibility of the choice and shape of the materials that make up this structure, which makes it possible to adapt to a wide range of applications. A complex architecture, aimed at increasing the specific surface area, and the addition of conductive relays (e.g. metallic (nano)particles, carbon nanotubes) generally improve the sensitivity of the system but greatly complicate the detailed interpretation of their operation.

In this thesis we consider model systems consisting of a planar gold electrode covered with a functional self-assembled monolayer (SAM) of 11-amino-undecanethiol. The first two chapters of results

are devoted to the comparative study of the electronic transfer between the gold electrode and a redox probe either in solution or immobilized on the SAM. In the last part we study the impact of the presence of gold metal nanoparticles adsorbed on the SAM on the electronic transfer with a redox probe in solution. This work is based on the use of electrochemical measurements (cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy) and scanning electron microscopy (SEM) observations. The data are analyzed quantitatively using analytical and numerical models, developed specifically to take into account the complexity of real systems, which allow us to describe the potential distribution at the interfaces, to characterize the different conductive paths and the electronic transfer rate.