

Des surfaces d'électrodes modifiées aux polymères conducteurs

L'impulsion de Jacques-Émile Dubois dans le démarrage des études de surfaces organiques

Michel Delamar et Pierre-Camille Lacaze

À la fin des années 50, faisant suite aux travaux qu'il avait initiés à l'Institut de Chimie de Sarrebrück après la fin de la guerre, J.-E. Dubois, récemment nommé professeur à la Faculté des sciences de Paris, créait un nouveau laboratoire avec pour thématique principale l'étude de la réactivité des composés organiques. Intitulé à juste titre « Laboratoire de chimie organique physique », c'était la première fois en France qu'un laboratoire prenait cette dénomination en chimie organique. Probablement faut-il y voir une influence anglo-saxonne, acquise lors d'un séjour post-doctoral dans le laboratoire d'Ingold, mais aussi un penchant prononcé pour une approche multidisciplinaire de la chimie.

La réactivité des oléfines, abordée sous l'angle de la bromation, y constituait l'un des thèmes majeurs, encore très éloigné de celui des surfaces. Dans le contexte de la fin des années 50, il s'agissait en fait de réactions extrêmement rapides, difficilement mesurables avec les moyens expérimentaux de l'époque, et l'originalité de J.-E. Dubois était d'avoir conçu un montage électrochimique automatisé permettant d'atteindre des constantes de vitesse du second ordre très élevées. Pour cela, la vitesse globale de la réaction était ralentie en faisant réagir du brome en solution à des concentrations extrêmement faibles par rapport à celle de l'oléfine. Produit par électrolyse, le brome était maintenu à une concentration constante de l'ordre de 10^{-6} M/L, grâce à l'utilisation couplée d'un électrolyseur et d'un capteur potentiométrique de concentration, constitué par un couple de deux électrodes indicatrices de platine polarisées. Un système électronique d'asservissement commandait la délivrance et la maintenance dans le réacteur d'une concentration en brome constante.

L'utilisation d'électrodes isométriques polarisées en chimie analytique n'était pas courante et constituait également pour l'époque une première, la méthode traditionnelle étant la potentiométrie à courant nul, caractérisée classiquement par une paire « électrode de référence-électrode métallique » pour l'analyse des phénomènes d'oxydo-réduction, ou encore « électrode de référence-électrode de verre » pour les dosages du type acide-base. Sur le plan pratique, le nouveau système présentait de nombreux avantages. Compte tenu de sa très grande généralité d'utilisation en chimie analytique, l'emploi de deux électrodes de platine polarisées se révélait efficace aussi bien pour des dosages d'acidimétrie que d'oxydo-réduction. Cette méthode, dénommée par J.-E. Dubois polarovolttrie (contraction de polarisation et de voltmètre) [1] s'avéra tellement séduisante qu'elle fit l'objet d'une valorisation importante, concrétisée par la réalisation par J.-E. Dubois et W. Walisch du « Titravit® » (titrimètre semi-automatique électronique, constitué d'un voltmètre différentiel et d'un système de polarisation des électrodes)

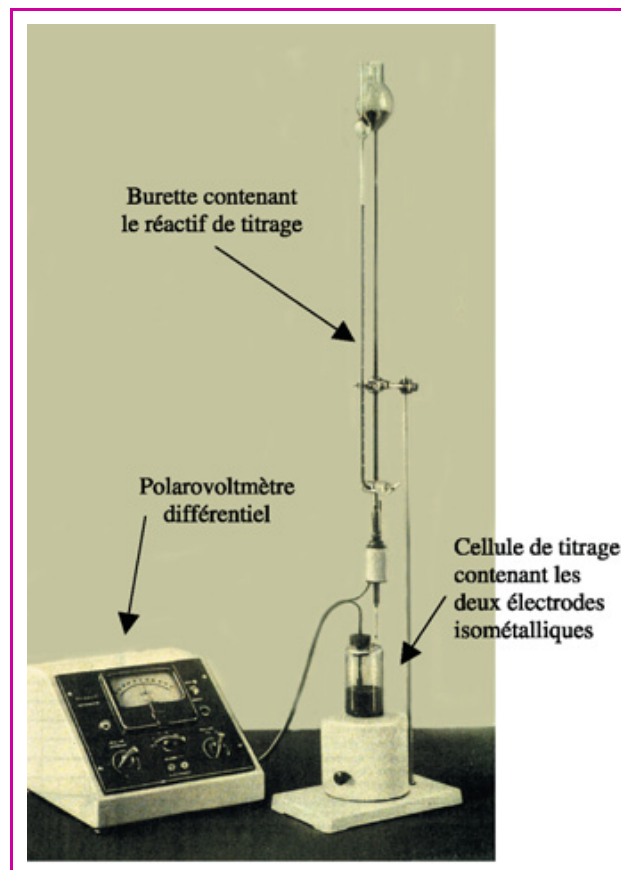


Figure 1 - Dispositif de titrage commercialisé par Prolabo sous le nom de Titravit® en 1953.

construit et diffusé à l'époque par Prolabo, filiale de Rhône-Poulenc (figure 1).

Outre ses atouts sur le plan analytique, le système à deux électrodes polarisées présentait par ailleurs par sa faible valeur d'impédance un avantage considérable du point de vue électronique, qui le rendait compatible avec les systèmes de mesure de l'époque et en permettait plus facilement l'automatisation. C'est précisément ce système électronique qui fut adapté pour la réalisation du « concentrostat coulométrique » utilisé pour la mesure des cinétiques rapides [2]. En dépit de ces nombreux avantages, le système d'électrodes isométriques pêchait malheureusement par un manque de reproductibilité des potentiels, dû à un empoisonnement chronique des surfaces d'électrodes, ce qui pouvait constituer un handicap en matière d'automatisation. Un moyen simple de remédier à cet inconvénient consistait alors à effectuer avant

toute mesure un conditionnement de la surface du métal en effectuant par exemple un traitement oxydant dans un bain d'acide nitrique concentré.

C'est probablement à partir de ces observations que J.-E. Dubois a pressenti toute l'importance qu'il pouvait y avoir de mieux comprendre les modifications de surface se produisant sur une électrode polarisée en vue d'un meilleur contrôle des potentiels, pareille connaissance de ces phénomènes ne pouvait être que bénéfique pour l'amélioration des mesures cinétiques.

Le hasard a alors fait qu'étant en parallèle à l'époque directeur de la DRME (Direction des recherches et moyens d'essais au ministère de la Défense), il ait rencontré Robert Courtel, responsable du département des moteurs à l'Institut Français du Pétrole (IFP) et grand spécialiste en France du frottement mécanique. Ce dernier avait mis au point un dispositif de microtribométrie, permettant de mesurer en continu un coefficient de frottement résultant du déplacement très lent d'un microfrotteur sur une surface métallique, en quelque sorte l'ancêtre de l'AFM (« atomic force microscopy »), aujourd'hui utilisé pour mesurer des forces latérales de frottement à l'échelle nanométrique ! J.-E. Dubois saisit tout de suite l'intérêt que l'on pouvait espérer de l'adaptation d'une telle technique à l'électrochimie et convainquit très rapidement R. Courtel de collaborer avec le laboratoire pour concevoir un appareil de mesure de microfrottement capable de caractériser en temps réel et *in situ* les modifications de surface d'une électrode soumise à une polarisation de potentiel.

Le succès n'était pas garanti *a priori*, mais l'idée s'avéra extrêmement fructueuse et les premières expériences conduisirent à des résultats étonnants, à la fois par la richesse des informations obtenues et par la simplicité de l'expérimentation. La méthode de « polaromicrotribométrie » combinant polarisation électrique d'une électrode et microfrottement était née [3] (figure 2). Toute modification de surface, révélée par une variation importante du coefficient de frottement, pouvait être détectée en temps réel, en régime potentiodynamique ou galvanostatique.

Deux exemples particulièrement significatifs ont démontré la pertinence de la méthode et ont permis de mettre en évidence des modifications de surface jusqu'alors insoupçonnées, et de les corrélérer à une réaction de surface particulière :

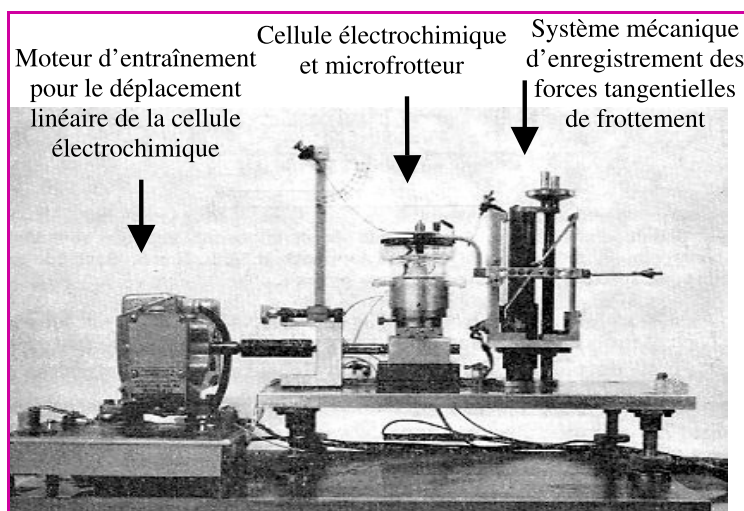


Figure 2 - Polaromicrotribomètre en 1968.

- Le premier est celui de la transformation chimique d'une surface d'or polycristalline qui, sous l'effet d'une polarisation anodique, passe de l'état métal à celui d'oxyde. De façon étonnante, la transformation chimique s'accompagne d'un saut très élevé et quasi instantané du coefficient de frottement dès que le potentiel de l'anode a franchi le seuil correspondant à l'oxydation électrochimique de l'or.
- Le second est celui de la réaction de Kolbe, l'une des toutes premières réactions connues d'électrosynthèse organique, vieille de plus d'un siècle, qui a beaucoup intrigué les électrochimistes. La réaction bien connue de la production d'alcane par oxydation d'ions carboxylates présente effectivement des particularités étonnantes. Tout d'abord cette réaction ne se produit que sur électrode de platine et avec une surtension anodique très élevée. Bizarrement, lorsqu'on effectue l'électrolyse des ions acétates en opérant à courant constant, le potentiel de l'électrode reste fixé au potentiel d'oxydation de l'eau (aux alentours de 1 volt) et on observe un dégagement gazeux composé principalement d'oxygène, correspondant à la réaction classique de décomposition de l'eau. Ce n'est qu'après un temps d'induction relativement long que le dégagement d'oxygène disparaît, remplacé par un dégagement d'éthane et de CO₂, caractéristique de la réaction de Kolbe, en même temps que le potentiel de l'électrode subit une augmentation forte de plus d'un volt.

Pourquoi ce changement de mécanisme ? De nombreuses théories avaient été émises, notamment celles impliquant l'adsorption des radicaux acétates sur les oxydes de platine, favorisant la dimérisation. Tout le monde se satisfaisait de cette interprétation conforme aux idées de l'époque et l'on aurait aisément pu en rester là. C'est alors que J.-E. Dubois eut l'idée d'explorer la surface du platine soumise à un courant d'électrolyse en utilisant cette nouvelle méthode de microfrottement qui venait tout juste d'être mise au point au laboratoire. Cette technique, qui présentait l'avantage de permettre une analyse de la surface sur des périodes de temps relativement longues, révéla tout de suite, dans la zone de transition correspondant au changement de mécanisme, une modification progressive du coefficient de frottement. Celui-ci passait d'une valeur très élevée, caractéristique des oxydes de platine, à une valeur très faible indiquant un recouvrement de la surface d'oxyde par d'autres espèces chimiques. L'hypothèse, retenue par la littérature en vigueur, de l'adsorption des radicaux acétates sur la surface oxydée en était-elle bien l'explication ? L'analyse de la surface par spectrométrie de photoélectrons induits par l'absorption de rayons X (XPS ou « X-ray photoelectron spectroscopy ») et par spectroscopie infrarouge (IR), toutes deux également des nouveautés analytiques que J.-E. Dubois avait implantées au laboratoire pour les études de surface, démontrèrent alors, et ceci de façon totalement imprévisible, que l'électrode était recouverte par un film de polyéthylène. Ce film avait changé la nature physicochimique de la surface métallique, qui d'hydrophile devenait hydrophobe. L'explication de la réaction de Kolbe venait d'être trouvée : le film relativement épais, environ 1 µm d'épaisseur, mais extrêmement poreux, possède le comportement d'une membrane semi-perméable. Contrairement aux molécules d'eau, empêchées d'atteindre la surface de platine du fait du caractère très hydrophobe de cette membrane, les ions acétates pénètrent sans difficulté par migration sous l'effet du champ électrique et peuvent donc s'oxyder en libérant les radicaux méthyles,

qui ensuite se couplent pour donner le carbure saturé correspondant [4].

On peut considérer que ce sont ces premiers travaux sur les surfaces d'électrodes qui ont convaincu et incité J.-E. Dubois à développer les recherches sur les surfaces de façon plus systématique en se dotant de moyens d'analyse adaptés. De nouvelles voies de recherches ont ainsi été développées dès les années 70, avec notamment la mise au point des premières réactions d'électropolymérisation, conduisant au dépôt par voie électrochimique de films de polymères homogènes et adhérents sur une surface d'électrode.

Le premier brevet d'invention dans ce domaine concerne la réaction d'électropolymérisation de phénols diversement substitués, conduisant à la formation de films polymères du type polyoxyde de phénylène (PPO) [5]. Ces films, extrêmement adhérents au substrat, confèrent à la surface de l'électrode des propriétés spécifiques utilisables en catalyse ou pour la protection contre la corrosion dans le cas de métaux oxydables tels que le fer, le zinc, le cuivre... Cette méthode d'électropolymérisation, particulièrement souple d'utilisation, a été par la suite très largement reprise par d'autres groupes de chercheurs, et les propriétés des polyphénylènes oxydés, déposés sous forme de films très minces, sont désormais couramment utilisées pour des applications variées. Plus de vingt ans après, les films de PPO et leurs dérivés sont encore utilisés pour leurs propriétés électriques [6ab], pour la protection contre la corrosion [6cd] et également pour des applications dans le domaine des biocapteurs [6e-h].

Parallèlement à ces recherches sur l'électropolymérisation, les propriétés électriques de divers films polymères, dopés ou non dopés par des espèces ioniques, ont également été étudiées d'un point de vue fondamental. Une collaboration établie avec le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) à Saclay a conduit entre autres, en 1973, à la découverte d'un dispositif en couche mince électro- et photoémisif, probablement la première diode à couche mince organique capable de fonctionner sous vide comme une cathode froide à émission d'électrons et de photons [7].

L'un des grands mérites de J.-E. Dubois est d'avoir pressenti très tôt, dès les années 60, toute l'importance qu'il pouvait y avoir à mieux connaître la réactivité chimique des surfaces, alors que rien ne laissait supposer que celles-ci deviendraient par la suite un axe majeur d'étude des matériaux. Une fois de plus, c'est sa grande curiosité scientifique, combinée à une intuition et une vision exceptionnelles qui l'avaient conduit à développer au laboratoire des recherches qui sortaient du cadre des études en cours. C'est grâce à son impulsion que le laboratoire a poursuivi et diversifié ses recherches sur les surfaces et les interfaces de nature organique, justifiant une nouvelle incarnation de l'acronyme ITODYS (Institut de TOpologie et

de DYnamic des Systèmes) en laboratoire « Interfaces, Traitements, Organisation et DYnamic des Systèmes » plus conforme aux orientations récentes. Parmi celles-ci, nous rappellerons, sous forme d'encadrés succincts, les travaux récents sur les polymères conducteurs et leurs applications dans le domaine de la protection des métaux oxydables, l'étude de biocapteurs, de transistors organiques, de nano-objets et de leurs applications (nanofils synthétisés par voie électrochimique, nanoparticules hybrides fonctionnalisées, nanoparticules de métaux nobles et leurs propriétés optiques, résultant de l'excitation de plasmons de surface localisés).

Références

- [1] a) Dubois J.-E., Walisch W., *C. R. Acad. Sci.*, **1956**, 242, p. 1161 ; b) Dubois J.-E., Lacaze P.-C., *Anal. Chim. Acta*, **1965**, 33, p. 403.
- [2] a) Walisch W., Dubois J.-E., *Chem. Ber.*, **1959**, 92, p. 1028 ; b) Dubois J.-E., Mouvier G., *C. R. Acad. Sci.*, **1962**, 255, p. 1104 ; c) Dubois J.-E., Ropars M., Fresnet P., *J. Chim. Phys.*, **1965**, 62, p. 856.
- [3] a) Cesbron J.M., Courtel R., Dubois J.-E., Herlem M., Lacaze P.-C., *C. R. Acad. Sci.*, **1968**, 266, p. 1667 ; b) Dubois J.-E., Lacaze P.-C., Courtel A., Hermann C.C., Maugis D., *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, p. 1454 ; c) Delamar M., Lacaze P.-C., Dubois J.-E., *J. Chim. Phys.*, **1978**, 75, p. 182.
- [4] Bruno F., Dubois J.-E., *Electrochim. Acta*, **1972**, 17, p. 1161.
- [5] a) Bruno F., Pham M.C., Dubois J.-E., *Electrochim. Acta*, **1977**, 22, p. 451 ; b) Pham M.C., Lacaze P.-C., Dubois J.-E., *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 86, p. 147 ; c) Lacaze P.-C., Pham M.C., Delamar M., Dubois J.-E., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 108, p. 9.
- [6] a) Carley R.L., Thomas R.E., Irene E.A., Murray R.W., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 290, p. 79 ; b) Kane T.E., Angelico V.J., Wysocki V.H., *Langmuir*, **1997**, 13, p. 6722 ; c) Mengoli G., Musiani M.M., *Progress in Organic Coatings*, **1994**, 24, p. 237 ; d) Andian L.G., Garces P., Cases F., *Corrosion Science*, **2002**, 44, p. 2805 ; e) Barlett P.N., Cooper J.M., *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 362, p. 1 ; f) Christie I.M., Vadjamas P., Loyd S., *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 274, p. 91 ; g) Chen X., Matsumoto N., Hu Y., Wilson G.S., *Anal. Chem.*, **2002**, 74, p. 368 ; h) Panasyuk T.L., Mirsky V.M., Piletsky S.A., Wolfbeis O.S., *Anal. Chem.*, **1999**, 71, p. 4609 ; i) Nakabayashi Y., Wakuda M., Imai H., *Anal. Sci.*, **1998**, 14, p. 1069 ; j) Kienle S., Lingler S., Kraas W., Offenhasser A., Knoll W., Jung G., *Biosensors and Bioelectronics*, **1997**, 12, p. 779 ; k) Stern E., Jay S., Bertram J., Boese B., Kretschmar I., Turner-Evans D., Dietz C., LaVan D.A., Malinski T., Fahmy T., Reed M.A., *Anal. Chem.*, **2006**, 78, p. 6340.
- [7] a) Tourillon G., Lacaze P.-C., Dubois J.-E., *Thin Solid Films*, **1980**, 68, p. 357 ; b) Dubois J.-E., Lacaze P.-C., Massignon D., Le Gressus C., Brevet CEA-ANVAR n° 73 03312, **1973**, France, États-Unis.



P.-C. Lacaze

Pierre-Camille Lacaze
est professeur émérite
et ancien directeur de
l'ITODYS*.

Michel Delamar
est professeur et directeur
de l'ITODYS*.



M. Delamar

* Université Paris Diderot-Paris 7, 1 rue Guy de la Brosse,
75005 Paris.
Courriels : lacaze@univ-paris-diderot.fr,
delamar@univ-paris-diderot.fr
www.itodys.univ-paris7.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

**La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions
sur la chimie de votre quotidien.**

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

