

Fonctionnalisation organique de surface par électrogreffage

Méthodes et applications

Philippe Allongue et Jean Pinson

Résumé Cet article passe en revue différentes méthodes électrochimiques pour réaliser des couches minces organiques sur des substrats conducteurs, métaux et semi-conducteurs, et sur des diélectriques. L'analyse des mécanismes électrochimiques montre que la génération de radicaux est responsable de l'accrochage covalent des films organiques. Dans chacun des cas, le mécanisme réactionnel, les conditions opératoires, les caractérisations physico-chimiques de surface et les applications potentielles sont discutés.

Mots-clés **Électrochimie, fonctionnalisation de surface, métaux, silicium, monocouche.**

Abstract **Organic functionalization of surfaces by electrografting: methods and applications**

This article reviews the electrochemical methods used to form thin organic layers on conducting substrates, metals and semiconductors, and dielectric materials. The electrochemical generation of organic radicals explains that covalent grafting of the organic film is achieved on the surface. In each case, the reaction mechanism, the operating conditions, the resulting surface physico-chemical characterizations and potential applications are discussed.

Keywords **Electrochemistry, surface functionalization, metals, silicon, monolayer.**

La fonctionnalisation organique de surface de métaux, oxydes et semi-conducteurs, par dépôt de couches minces organiques, fait actuellement l'objet d'intenses efforts de recherche au plan international, car c'est une étape essentielle dans de nombreuses applications telles que les capteurs chimiques et biologiques, les dispositifs électroluminescents, la microélectronique et l'électronique moléculaire, ou encore la protection contre la corrosion. La maîtrise de la fonctionnalisation de surface conditionne en effet le fonctionnement, les performances et la longévité des dispositifs. Ainsi, la formation d'une liaison covalente forte entre le substrat et la couche organique est un atout pour la robustesse des couches. La compacité, la structure de la couche, l'accessibilité et la répartition des sites actifs doivent être optimisées au prix de caractérisations physico-chimiques poussées, selon une approche multi-techniques (spectroscopie IR, Raman, XPS, AFM/STM, XRD).

Il existe deux grandes catégories de procédés de fonctionnalisation organique : d'une part les procédés reposant sur une réaction chimique, et d'autre part ceux reposant sur des réactions électrochimiques. Avant de porter plus longuement notre attention sur cette dernière catégorie, un bref rappel s'impose concernant les procédés chimiques car ils sont chronologiquement les plus anciens. Il existe en effet une littérature extrêmement abondante concernant les monocouches auto-assemblées ou SAM (en anglais, « self-assembled monolayers ») dont le procédé de fabrication est schématisé dans la *figure 1a* [1-2]. Le substrat est simplement mis en contact avec une solution contenant les précurseurs moléculaires possédant une tête terminale capable d'interactions spécifiques avec la surface (étape d'adsorption rapide). La formation de domaines moléculaires ordonnés (auto-assemblage) est un processus beaucoup plus lent qui résulte d'un équilibre délicat entre les interactions

substrat/molécule et les interactions intermoléculaires. Les SAM de thiols sur métaux nobles constituent très certainement l'archétype des couches auto-assemblées parce qu'elles sont faciles à réaliser. Leur structure et la liaison interfaciale sont maintenant parfaitement caractérisées à l'échelle moléculaire [2-4], ce qui rend ces systèmes particulièrement attractifs pour les études fondamentales.

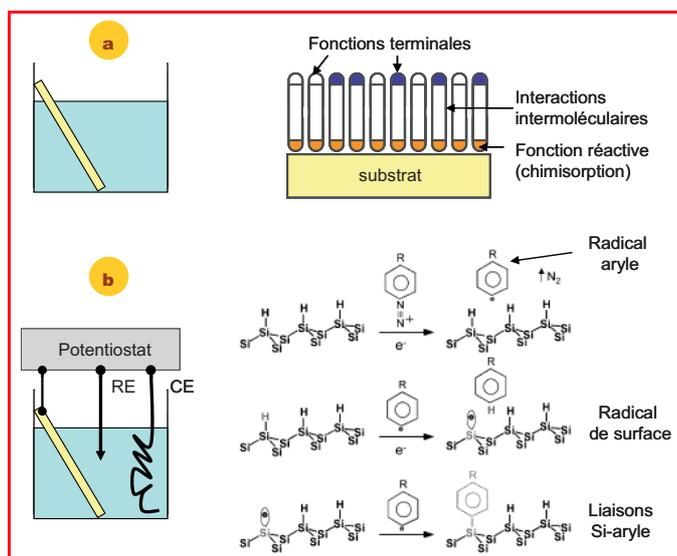


Figure 1 - Principe de la formation d'une monocouche sur une surface. (a) Méthode chimique : les précurseurs moléculaires en solution réagissent spécifiquement avec la surface (étape d'adsorption rapide). Le processus d'auto-assemblage des molécules est par contre une étape lente qui demande plusieurs heures pour obtenir une couche ordonnée (d'après [1]); (b) Méthode électrochimique : les radicaux sont générés par une réaction électrochimique avec des précurseurs moléculaires dans l'électrolyte. Le greffage ne prend que quelques secondes seulement. Le modèle réactionnel concerne la réduction des sels de diazonium sur une surface hydrogénée de silicium (d'après [22]).

D'un point de vue technologique, ces SAM souffrent d'une stabilité limitée liée à l'existence de joints de grains entre les domaines moléculaires. Il faut aussi prendre en compte les défauts du substrat qui engendrent la formation de zones moléculaires désordonnées [2]. Ces deux facteurs combinés à une énergie de liaison M-S relativement faible (40 kcal/mol dans le cas d'une surface d'or) expliquent que les SAM de thiols sont peu stables dans les solvants et qu'elles présentent un domaine de stabilité électrochimique limité. On peut réaliser des SAM sur oxyde avec des acides gras, des dérivés organiques du silicium et des acides phosphoniques [1-2]. La première réaction est une réaction de type acide-base avec formation d'un complexe de surface entre les cations métalliques de surface et les groupements carboxylates. Dans le cas des dérivés organiques du silicium (chlorosilanes, alkoxy-silanes...), la surface doit être préalablement hydroxylée par un traitement chimique approprié pour former des polysiloxanes, qui sont reliés à la surface *via* des ponts M-O-Si, où M désigne un atome de surface.

Contrôler la qualité cristalline de SAM sur oxyde requiert un savoir-faire particulier afin d'éviter toute polymérisation en solution et en surface. La réalisation de couches alkyles fonctionnalisées sur silicium par la réaction d'hydrosilylation $\text{Si-H} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{-R} \rightarrow \text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ est une approche nettement plus récente [5-6]. Réalisée par voie thermique (avec ou sans catalyseur) ou photochimique (UV) sur une surface hydrogénée de silicium, le processus combine plusieurs avantages : on obtient de façon reproductible une monocouche capable de passiver à long terme la surface [7], car la réaction s'arrête lorsqu'il n'existe plus de sites de surface accessible. Les monocouches sont extrêmement robustes du fait de la formation d'une liaison Si-C covalente très énergétique (75 kcal/mol). Enfin, les monocouches sont très homogènes à grande échelle, notamment du fait de la qualité structurale des substrats de silicium, qui sont sans défaut à grande échelle.

La suite de cet article concerne la réalisation de couches organiques par voie électrochimique. On recense des procédés anodiques ou cathodiques qui s'appliquent à un large éventail de substrats conducteurs (métaux, semi-conducteurs, carbone y compris le diamant). Les points communs à tous ces procédés sont les suivants (*figure 1b*) : (i) ils reposent sur la génération de radicaux en solution, par échange d'électrons entre le substrat et un précurseur moléculaire dissout dans un électrolyte ; (ii) la vitesse de greffage est très rapide (quelques secondes suffisent selon les conditions opératoires) ; (iii) la couverture organique uniforme requiert un transfert électrochimique uniforme, ce qui peut être considéré comme une restriction (ex. cas du graphite) mais peut *contrario* s'avérer être un énorme avantage technologique pour réaliser des surfaces multifonctionnelles.

Dans cette brève revue bibliographique des procédés d'électrogreffage seront montrés les mécanismes et la formation des liaisons aux interfaces⁽¹⁾, ainsi que la structure des couches. On verra que la grande réactivité des radicaux électrogénés rend difficile l'obtention d'une monocouche de structure contrôlée.

Électrogreffage cathodique

Ce type de greffage est *a priori* applicable à tous les substrats, même les métaux peu nobles (ex. Fe) ou les semi-conducteurs facilement oxydables (ex. Si, GaAs), car la

surface est protégée par la polarisation cathodique. On verra plus loin qu'une première manifestation de la formation d'une couche organique en surface est la disparition progressive ou la modification de la vague de courant cathodique associée au greffage. Dans certains cas, elle peut complètement disparaître.

Vinyliques

L'électrogreffage de vinyliques, découvert en 1982 par Lécayon *et coll.* [8], est la plus ancienne des méthodes de fonctionnalisation électrochimique. La réduction électrochimique de composés vinyliques tels que les méthacrylates, la vinylpyridine ou l'acrylonitrile sur une électrode de carbone ou métallique conduit à la formation d'une couche polymère (10-100 nm) adhérant fortement sur la surface. Les polymères peuvent être eux-mêmes fonctionnalisés, ce qui accroît les possibilités de la méthode. La réaction de polymérisation présente des points remarquables : (i) le polymère est formé par accrochage successif de monomères (monomère par monomère et non pas par précipitation d'un polymère formé en solution), (ii) la chaîne polymère est perpendiculaire à l'électrode (mesures NEXAFS) et (iii) la liaison métal-carbone du polymère a été observée par XPS.

La réaction a d'abord été réalisée en milieu organique anhydre (boîte à gants). Dans ces conditions, la réduction débute vers $-2,7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ lorsque la solution est faiblement concentrée en méthacrylonitrile (0,2 %) (*figure 2*). À plus forte concentration, la vague de réduction devient un pic de courant de forme particulière situé vers $-2,2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ par suite d'une réaction (en solution) entre les anions électrogénés et les espèces réactives diffusant vers l'électrode. Des voltammogrammes similaires sont aussi observés dans le cas des réactions $\text{S}_{\text{RN}}1$, pour lesquelles les mécanismes proposés sont semblables. Le mécanisme de greffage est celui présenté dans la *figure 3* : par transfert d'un électron, le radical anion distonique réagit comme un radical sur la surface pour conduire à un anion attaché à la surface A (une espèce chargée négativement liée à une

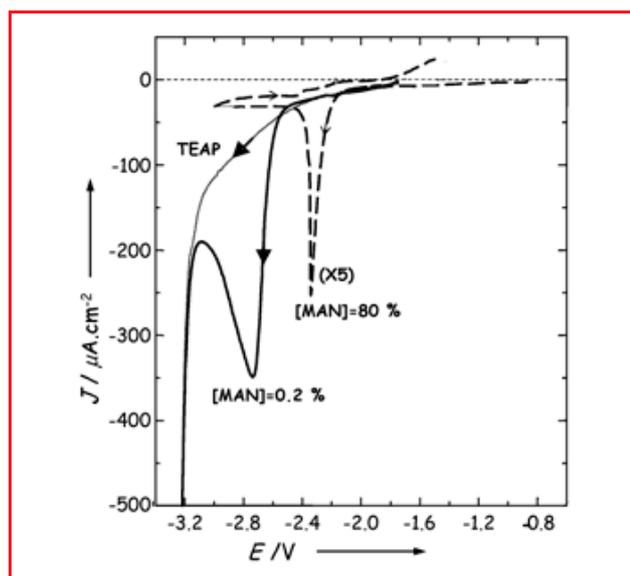


Figure 2 - Voltammogrammes d'une électrode de platine dans une solution de méthacrylonitrile dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de tétraéthylammonium. Cas d'une solution faiblement (trait continu) et fortement concentrée en méthacrylonitrile (courbe pointillée). (D'après [8]).

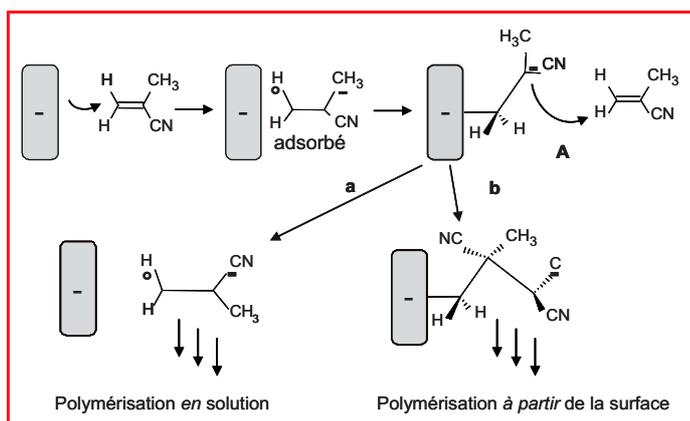


Figure 3 - Mécanisme d'électrogreffage des vinyliques (d'après [8]).

électrode de même signe). Cette espèce instable peut soit se décrocher pour conduire à la polymérisation en solution (a), soit se stabiliser par polymérisation à partir de la surface (b).

La mise au point d'une réduction des vinyliques en émulsion aqueuse [9] est une étape importante pour les applications. L'électrolyse sur une électrode en acier inoxydable dans une émulsion contenant le monomère vinylique, le surfactant et un sel de diazonium produit un film organique composé d'une couche primaire nanométrique de type polyphénylène (épaisseur 5 nm) sur laquelle vient se former une couche de polymère vinylique. Le mécanisme électrochimique fait intervenir le greffage d'une couche primaire de polyphénylène par réduction du sel de diazonium dans la phase aqueuse et la polymérisation du monomère vinylique dans les micelles. Cette polymérisation est initiée par les radicaux aryles provenant de la réduction du sel de diazonium. Les chaînes de polymères incluses dans les micelles et terminées par un radical réagissent ensuite sur la couche de polyphénylène attachée à l'électrode. La réaction peut aussi être déclenchée en milieu organique en présence de poudre de fer.

Ces couches polymères vinyliques ont été modifiées par réduction ou hydrolyse de nitrile et par l'attachement de protéines. Elles ont été utilisées pour la reconnaissance d'antigènes, la lubrification des surfaces, la récupération de métaux lourds. Il faut aussi citer la formation de composites nanotubes-polymères et la protection de métaux contre la corrosion. La société Alchimedics utilise le greffage par réduction pour produire, pour la cardiologie, des « stents » permettant de relarguer, après implantation, des médicaments antiresténose (« drug eluting stents »).

Diazoniums

Le greffage de surface par réduction électrochimique des aryldiazoniums a été découvert en 1992 [10]. Le succès de la méthode, maintenant très répandue, provient du fait que la réaction permet d'attacher de manière covalente des groupements aryles sur le carbone, la plupart des métaux, les semi-conducteurs, les polymères et les diélectriques inorganiques (SiO_2 , SiC ...). L'électrogreffage est aussi possible sur des oxydes conducteurs (« indium tin oxide », SnO_2) ou l'acier inoxydable. Les caractérisations électrochimiques (en particulier par mesures d'impédance), spectroscopiques (IR, XPS, RBS, ToF-SIMS) et microscopiques (AFM, STM) indiquent que l'on peut obtenir une monocouche dense sur certains substrats. L'épaisseur des films peut cependant

atteindre quelques centaines de nm. Tous ces films sont stables et résistent au rinçage dans de nombreux solvants, même sous ultrasons. La liaison de surface a clairement été mise en évidence pour différents substrats. Des calculs théoriques (méthode DFT) confirment la formation de liaison covalente. L'un des grands avantages de cette approche est la simplicité de synthèse de précurseurs [11] portant de très nombreux substituants sur le noyau aromatique ($-\text{COOH}$, OH , NH_2 , CN , halogènes, alkyl...).

En pratique, le greffage de groupements aryles s'effectue en polarisant pendant quelques secondes ou minutes la surface de l'électrode à un potentiel plus négatif que le potentiel de réduction du sel de diazonium correspondant (+ 0,2 à - 0,5 V_{SCE}) dans un solvant aprotique (acétonitrile). Il se forme un film de polyphénylène qui bloque progressivement le transfert électrochimique. La réaction peut aussi être conduite dans l'eau (pH plutôt acide) ou dans des liquides ioniques en concentration 1-10 mM. Sur les métaux suffisamment réducteurs (Fe, Cu, Ni...), le greffage est spontané dès que le métal est mis en contact avec la solution. Une réaction spontanée est aussi observée sur des métaux précieux (Au, Pt...) selon un mécanisme qui reste à expliquer. Le greffage est enfin possible sur les diélectriques (polymères organiques, diélectriques inorganiques...) en ajoutant un réducteur chimique dans la solution, par exemple l'acide hypophosphoreux, il est alors nécessaire d'augmenter la concentration du sel de diazonium (> 0,1 M).

À l'échelle moléculaire, le greffage de groupements aryles implique la formation d'un radical aryle électrogénéré qui réagit avec la surface (figure 1b). Dans le cas du silicium, les caractérisations IR et les observations STM suggèrent que le processus débute avec la capture d'un atome d'hydrogène en surface par un premier radical. L'étape suivante est l'accrochage d'un second radical sur le radical de surface ainsi créé. À l'échelle moléculaire, on obtient une couche ordonnée où les cycles aryles sont ancrés verticalement sur la surface $\text{Si}(111)$ (figure 4a et b). Un site de surface sur deux est occupé par un groupement aryle car la maille de la surface

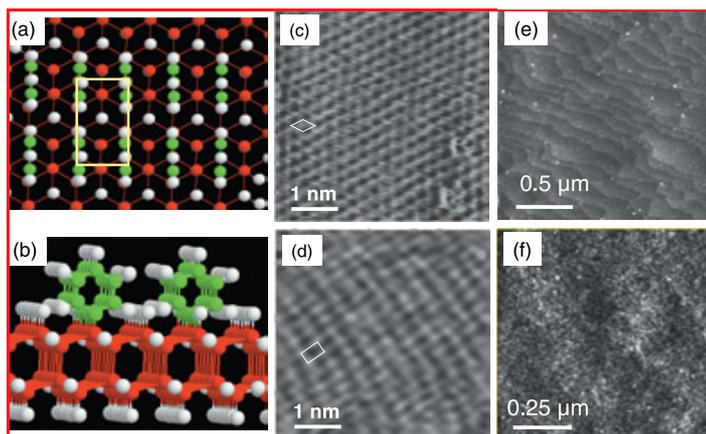


Figure 4 - Couche phényle greffée par réduction de sels de diazonium sur une surface $\text{Si}(111)$.

(a-b) Structure moléculaire (vue de dessus et vue 3D). Les mailles (1×1) et $(1 \times \sqrt{3})$ correspondent à la surface nue (terminée par une monocouche d'atomes d'hydrogène) et à la surface greffée. La distance $\text{Si-Si} = 3,84 \text{ \AA}$; (c-d) Images STM en très haute résolution avant et après greffage. Noter que la structure atomique de la surface passe d'une symétrie hexagonale à une symétrie rectangulaire après greffage; (e-f) Topographie de la surface (images AFM) à grande échelle : on réalise une monocouche (image e) qui épouse la structure de la surface $\text{Si}(111)$ pour une charge électrique $Q = 450 \text{ mC/cm}^2$. Les terrasses planes et les marches atomiques sont bien visibles. Une polymérisation de surface se produit (image f) pour une charge $Q = 1 \text{ mC/cm}^2$, ce qui masque la morphologie de la surface $\text{Si}(111)$. D'après [22].

initiale ($\sim 12,7 \text{ \AA}^2$) est environ deux fois plus petite que la section d'un cycle aromatique ($20\text{-}22 \text{ \AA}^2$). Ce modèle moléculaire a été confirmé par des observations STM en très haute résolution (*figure 4c et d*). On notera que l'obtention de domaines moléculaires ordonnés par réaction électrochimique est un phénomène rare. D'une part le greffage ne dure que quelques secondes, ce qui est très court par rapport à la constante de temps d'auto-assemblage moléculaire (*figure 1a*); d'autre part l'accrochage irréversible des molécules sur la surface empêche tout réarrangement moléculaire en surface (absence de mobilité de surface). Le greffage s'apparente donc plus à un phénomène de jeu de fléchettes dans lequel les molécules s'accrochent aléatoirement et irréversiblement sur la surface. La formation de domaines moléculaires sur le silicium suggère néanmoins un phénomène de nucléation/croissance, probablement dû à des interactions entre les cycles aryles de surface et les radicaux venant se greffer sur un site atomique voisin (π -stacking). Obtenir une telle structure requiert d'optimiser les conditions électrochimiques (potentiel, concentration des précurseurs, etc.). En particulier si l'on génère les radicaux aryles en excès, une polymérisation de surface se produit (*figure 5*). La couche obtenue est de type polyphénylène désordonné mais inclut aussi des liaisons azo ($-\text{N}=\text{N}-$) dues à l'attaque du diazonium lui-même sur les intermédiaires de croissance de la couche. Ce mécanisme, qui entre en compétition cinétique avec le greffage, est responsable des différences de topographie de la surface de silicium greffée (*figure 4e et f*). Un contrôle précis de la charge électrique permet d'obtenir une monocouche qui épouse fidèlement la structure à grande échelle en terrasses et marches de la surface hydrogénée. Pour une charge électrique dépassant une valeur critique, la polymérisation de surface empêche de voir la structure sous-jacente de la surface.

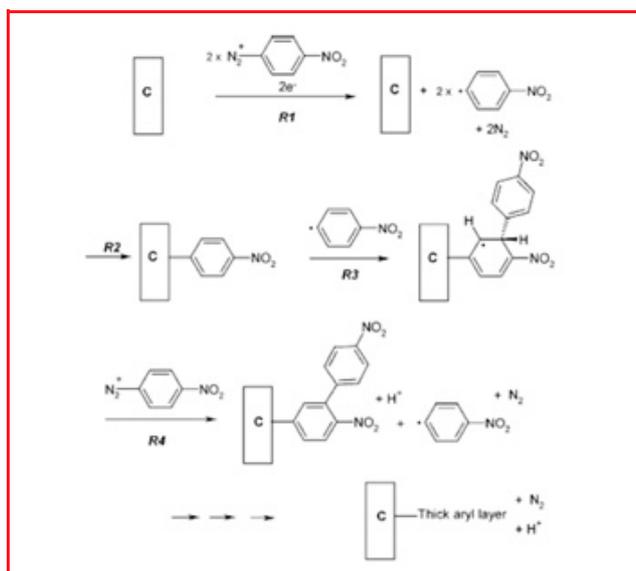


Figure 5 - Polymérisation de surface par réduction électrochimique de sels de diazonium (substitué $-\text{NO}_2$) (d'après [10]).

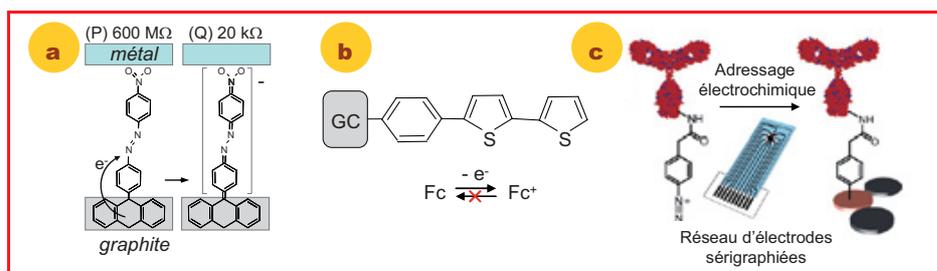


Figure 6 - Quelques exemples d'applications du greffage organique par réduction de sels de diazonium.

(a) Dispositif électronique à changement de conductance : la structure initiale de type phényle (P) est obtenue par électrogreffage de 4-nitrobiphényl sur carbone. Cet état présente une forte résistance 600 MΩ. La structure quinonique (Q) de faible résistance 20 kΩ résulte de l'application d'une impulsion de potentiel de 4V. Le retour à l'état initial $\text{Q} \rightarrow \text{P}$ nécessite environ 60 minutes (d'après [12]); (b) Diode électrochimique : le greffage d'une couche bithiényl rend la réaction $\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+ + e^-$ irréversible dans l'acétonitrile (la réduction des espèces Fc^+ est bloquée) alors que la même réaction est réversible sur une électrode nue (d'après [13]); (c) Immobilisation directe et adressage direct de protéines : un anticorps modifié par un groupement diazonium est greffé sélectivement sur des microélectrodes de carbone sérigraphiées adressables individuellement (électrode rouge) (d'après [14]).

Le greffage moléculaire par réduction de sels de diazonium est employé dans de nombreuses applications dont trois exemples sont donnés dans la *figure 6*. La *figure 6a* décrit un dispositif à conductance variable constitué d'une couche mince de 4-nitro azobenzène greffée sur carbone. L'application d'impulsions de potentiel induit une modification de la structure de la couche qui s'accompagne d'une réduction spectaculaire de la résistance du film (« conductance switching »), une propriété qui pourrait intéresser l'électronique moléculaire [12]. La *figure 6b* montre une diode moléculaire obtenue par greffage de groupements phényles substitués en para par un groupe bithiényl : la réaction redox Fc/Fc^+ est irréversible sur cette électrode modifiée (le courant ne passe que dans le sens de l'oxydation) alors que la réaction est réversible sur l'électrode nue [13]. La *figure 6c* concerne la modification par diazotation de molécules biologiques (anticorps, brins d'ADN, etc.), voire de nanoparticules, une technique qui permet leur immobilisation sélective sur une électrode. L'exemple concerne l'immobilisation sélective d'anticorps sur une partie des microélectrodes sérigraphiées en vue de réaliser des biocapteurs capables de détecter des entités multiples par électro-adressage [14]. D'autres applications industrielles concernent le greffage spontané de noir de carbone par des sels de diazonium. La société Cabot produit par cette méthode des encres d'imprimerie et des revêtements pour carrosserie automobile.

Électrogreffage anodique

Le greffage anodique nécessite d'établir des conditions particulières avec les substrats réactifs parce qu'il entre en compétition avec l'oxydation de la surface. À ce jour, le silicium en conditions anhydres et en absence d'oxygène, le carbone, le platine et l'or ont été électrogreffés de façon contrôlée en conditions anodiques. Nous décrivons successivement le greffage des organomagnésiens, des amines, des carboxylates et des alcools.

Réactifs de Grignard

Chazalviel *et coll.* ont étudié depuis 1996 le greffage de chaînes alkyles sur silicium par oxydation électrochimique de réactifs de Grignard, d'abord sur une surface hydrogénée de silicium poreux, puis sur une surface plane Si(111). Dans ce dernier cas, les auteurs ont démontré que l'on forme une monocouche de groupements méthyles, à partir du dérivé

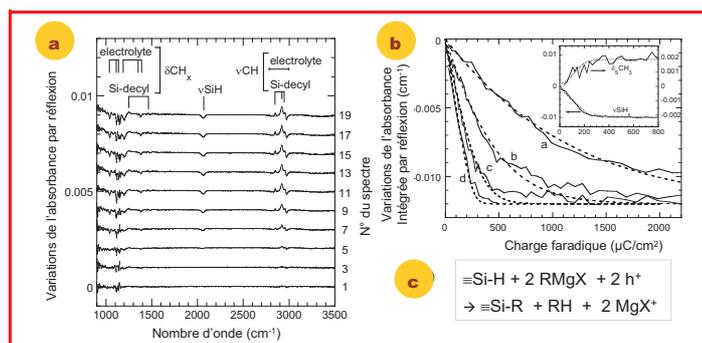


Figure 7 - Greffage de groupements méthyles par oxydation du dérivé $\text{CH}_3\text{-MgBr}$.

(a) Série de spectres IR enregistrés *in situ* pendant le greffage montrant la disparition totale des liaisons de surface Si-H ($2\,080\text{ cm}^{-1}$) et l'apparition de bandes IR associées à la formation de liaisons Si- CH_3 ($2\,980\text{ cm}^{-1}$). L'oxydation de la surface (région $800\text{-}1\,000\text{ cm}^{-1}$) est négligeable ; (b) Analyse des spectres montrant que le taux de couverture est proportionnel à la charge électrochimique. Les courbes (a-d) correspondent à une densité croissante du courant d'électrogreffage (30, 100, 300 et 1 000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). La saturation correspond approximativement à l'échange de deux électrons par atome de silicium de surface, en accord avec le modèle présenté en (c). (D'après [15]).

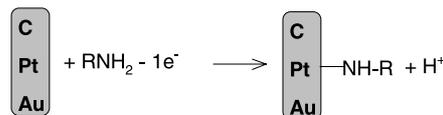
$\text{CH}_3\text{-MgBr}$, et plus généralement une monocouche alkyle avec une chaîne carbonée saturée plus longue [15]. L'un des avantages de cette approche est de permettre de greffer des chaînes alkyles courtes, ce qui n'est pas possible par hydrosilylation. La formation d'une liaison Si-C a été clairement identifiée par spectroscopie XPS. Les mécanismes de greffage ont été étudiés par spectroscopie IR *in situ*. La série de spectres IR (figure 7a) montre la disparition totale des liaisons Si-H ($2\,080\text{ cm}^{-1}$) et l'apparition d'une bande IR vers $2\,980\text{ cm}^{-1}$ associée à la formation de liaisons Si- CH_3 . Le taux de couverture final est proche de 100 % et, de manière remarquable, l'oxydation de la surface est négligeable (région $800\text{-}1\,000\text{ cm}^{-1}$) car l'électrolyte est intrinsèquement anhydre (toute trace d'eau est éliminée par le réactif de Grignard). L'analyse des spectres IR (figure 7b) indique que le taux de greffage varie linéairement avec la charge électrochimique (l'insert montre les variations opposées des intensités des bandes IR associées aux liaisons Si-H et CH). La saturation correspond à la charge théorique de deux électrons échangés par atome de silicium de surface, en accord avec le modèle réactionnel idéal (figure 7c). La réaction peut être réalisée dans les solvants habituels des organomagnésiens : l'éther et le tétrahydrofurane (THF), mais aussi dans le benzène ou le dichlorobenzène. Pour éviter que le solvant ne se dégrade et que le silicium ne s'oxyde sous polarisation anodique, la réaction doit être conduite dans une atmosphère contrôlée (dans une boîte à gants en l'absence de vapeurs d'eau et d'oxygène).

Dans le cas des dérivés insaturés, il se forme une couche polymère [16] parce que les radicaux électrogénérés réagissent avec les chaînes greffées, à l'instar de ce qui a été décrit pour les radicaux aryles dans la figure 5. Dans le cas des halogénures de vinyle ou éthyne magnésium, on observe la croissance de couches de polymères complexes présentant des chaînes saturées portant des halogènes et des groupes éthyneyles. Dans le cas des organomagnésiens aromatiques (halogénure de phényle ou chlorophényle magnésium), on obtient des polymères de type de polyphénylène avec des épaisseurs pouvant atteindre 100 nm.

Amines

Les amines primaires se greffent dans une plage de potentiels situés entre 1,0 et 1,5 V_{SCE} [17-18]. Avec un

potentiel de réaction aussi positif, le greffage n'est possible que sur carbone, l'or et le platine. Le mécanisme de la réaction est le suivant (noter que les amines secondaires se greffent difficilement et les amines tertiaires ne se greffent pas) :



À l'échelle moléculaire et sur un substrat stable, le radical cation initialement formé perd un proton pour former un C-radical. Celui-ci s'isomérisé en un radical aminyl $\bullet\text{NH-R}$ qui se greffe sur la surface.

Le processus de greffage se manifeste par une vague anodique qui disparaît lors des balayages suivants (même si la solution est agitée entre deux balayages). La stabilité et la résistance de la couche à des lavages prolongés dans différents solvants indiquent l'existence d'une liaison forte entre la couche et le carbone. L'oxydation de l'éthylènediamine pure sur une électrode de platine conduit à un film de type polyéthylènediamine. Le greffage d'amines a été caractérisé par électrochimie ; dans le cas du greffage de la 4-nitrobenzylamine, on observe la réduction du groupe nitrophényle. La liaison Pt-N a été identifiée par XPS parallèlement à une augmentation du signal N1s. La composition de la couche électrogreffée a été caractérisée par des mesures SIMS (avec une amine soufrée) et infrarouge (notamment avec des dérivés portant un substituant nitro). Les observations AFM indiquent que l'épaisseur du film obtenu avec la tridécyamine atteint 4,7 nm.

L'électrogreffage d'amines a été utilisé pour former des composites carbone-époxy, afin de fabriquer des catalyseurs supportés et des matériaux échangeurs d'anion. De manière surprenante, les surfaces du fer et des métaux industriels sont spontanément modifiées par simple trempage dans une solution d'amines, mais le schéma réactionnel est sans doute différent de celui présenté ci-dessus. Lorsqu'un mélange époxy-diamine est déposé sur l'aluminium ou le titane, les ions métalliques diffusent dans la couche organique pour former un complexe organométallique où l'amine transfère sa paire électronique libre au métal, ce qui conduit à des composites métal époxy [19].

Carboxylates

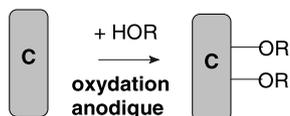
L'oxydation électrochimique des carboxylates RCOO^- (réaction de Kolbe) est l'une des plus anciennes réactions connues en électrochimie. Elle conduit à la formation de dimères R-R en solution. Cependant, si on utilise une électrode de carbone [20], on observe comme pour les amines une décroissance rapide de la vague d'oxydation (vers 0,8-1,2 V_{SCE}) lors des balayages suivants, signe de l'inhibition de la surface par suite de la formation d'une couche organique. Cette méthode a été utilisée pour greffer des catalyseurs sur la surface de feutres de carbone et pour des applications analytiques, par exemple le dosage de l'acétaminophène, d'aminoglobulines ou de la dopamine.

Le greffage a été caractérisé électrochimiquement par l'observation du couple naphthalène/naphthalène radical anion immobilisé lorsque le carbone a été greffé par oxydation du carboxylate de l'acide naphthalène acétique. L'épaisseur du film multicouche formé à partir du carboxylate précédent (3,1 nm) démontre l'existence d'une polymérisation de surface plus ou moins importante selon les conditions opératoires. Une autre méthode d'étude, largement utilisée

dans la littérature, consiste à mesurer la cinétique de transfert redox avec des couples réversibles (ferrocène/ferrocinium, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$...). La vitesse de transfert redox décroît au fur et à mesure de la progression du greffage. Dans certains cas, le transfert redox peut même disparaître complètement.

Alcools

Le greffage des alcools s'effectue par anodisation du carbone [21] dans l'acide sulfurique dilué à des potentiels très positifs (2,0 V/fil d'argent). Il se forme des éthers :



La couche greffée résiste au lavage sous ultrasons, indiquant une liaison forte avec la surface et les auteurs ont attribué le greffage à l'attaque nucléophile d'un « radical cation » du carbone par l'alcool. Ce mécanisme est donc complètement différent de ceux observés précédemment qui faisaient intervenir des radicaux. Ces couches d'éthers ont été caractérisées par l'inhibition de la réponse électrochimique de sondes redox, par des mesures d'angle de contact (qui passe de 64° pour le carbone nu à 82° pour $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$) et par des mesures d'impédance. Selon la même procédure, il est possible de fixer des glycols, ce qui conduit à des surfaces modifiées telles que celle du schéma pour $\text{R} = \text{OH}$. Ces électrodes modifiées ont été utilisées pour doser la dopamine en présence d'acide ascorbique, et les ions alcalino-terreux, pour empêcher l'adsorption de protéines et pour fabriquer des phases stationnaires de chromatographie.

Conclusions

Cette courte revue montre que l'électrochimie offre un certain nombre d'atouts pour former des couches minces organiques qui sont réellement greffées de manière covalente sur des substrats conducteurs (carbone ou métaux) ou semi-conducteurs, et même sur des diélectriques (si l'on ajoute un réducteur en solution, comme pour les dépôts métalliques). La plupart de ces méthodes sont basées sur une chimie radicalaire de surface. La réaction électrochimique produit ces radicaux au voisinage immédiat de la surface de l'électrode, ce qui favorise leur greffage. La méthode permet d'avoir facilement des films minces organiques. Obtenir une monocouche est cependant possible, mais cela requiert de limiter les processus parallèles de polymérisation par attaque de radicaux sur les molécules greffées. Des études systématiques sont alors nécessaires pour faire varier les conditions opératoires. À ce jour, il existe un nombre très limité de travaux, en particulier avec le silicium, démontrant la formation de monocouches. Étant donné les développements actuels de la chimie radicalaire, il est fort probable que de nombreuses autres méthodes de greffage restent à découvrir.

Note et références

- (1) Cette restriction exclut du champ de cet article l'électrodéposition de polymères conducteurs en couches minces, dont la liaison film-surface n'a pas été véritablement étudiée et bien que ce soit l'une des techniques de modification organique de surface les plus anciennement utilisées par la communauté des électrochimistes.
- [1] Ulman A., Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, **1995**, *96*, p. 1533.

- [2] Love C.J., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 1103.
- [3] Poirier G., Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 1117.
- [4] Woodruff D.P., Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: methods and applications, *Surface Science Reports*, **2007**, *62*, p. 1.
- [5] Wayner D.D.M., Wolkow R.A., Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2002**, *2*, p. 23.
- [6] Buriak J.M., Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 1271.
- [7] Gorostiza P., Henry de Villeneuve C., Sun Q.Y., Sanz F., Wallart X., Boukherroub R., Allongue P., Water exclusion at the nanometer scale provides long-term passivation of silicon (111) grafted with alkyl monolayers, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *B110*, p. 5576.
- [8] Palacin S., Bureau C., Charlier J., Deniau G., Mouanda B., Viel P., Molecules-to-metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, p. 1468.
- [9] Deniau G., Azoulay L., Bougerolles F., Palacin S., Surface electroinitiated emulsion polymerization: grafted organic coatings from aqueous solutions, *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, p. 5421.
- [10] Pinson J., Podvorica F., Attachment of organic layers to conductive and semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, p. 429.
- [11] Lyskawa L., Bélanger D., Direct modification of a gold electrode by electrochemical reduction of *in situ* generated aminophenyl monodiazonium cations, *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, p. 4755.
- [12] McCreery R., Dieringer J., Solak A.O., Snyder B., Novak A.M., McGovern W.R., Duvall S., Molecular rectification and conductance switching in carbon-based molecular junctions by structural rearrangement accompanying electron injection, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 6200.
- [13] Fave C., Leroux Y., Trippé G., Randriamahazaka H., Noel V., Lacroix J.-C., Tunable electrochemical switches based on ultra-thinorganic films, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 1890.
- [14] Corgier B.P., Marquette C.A., Blum L., Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: direct and addressed electrochemical immobilization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *125*, p. 18328.
- [15] a) Fidélis A., Ozanam F., Chazalviel J.-N., Fully methylated atomically flat (111) silicon surface, *Surf. Sci. Lett.*, **2000**, *444*, p. L7-L10 ; b) Fellah S., Teyssot A., Ozanam F., Chazalviel J.-N., Vigneron J., Etcheberry A., Kinetics of electrochemical derivatization of the silicon surface by Grignards, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 5851.
- [16] Fellah S., Amiar A., Ozanam F., Chazalviel J.-N., Vigneron J., Etcheberry A., Stchakovsky M., Grafting and polymer formation on silicon from unsaturated Grignard: I-aromatic precursors, *J. Phys. Chem.*, **2007**, *B 111*, p. 1310 et réf. citées.
- [17] Gallardo I., Pinson J., Vila N., Spontaneous attachment of amines to carbon and metallic surfaces, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *B 110*, p. 19521 et réf. citées.
- [18] Cruickshank A.C., Tan E.S.Q., Brooksby P.A., Downard A.J., Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon, *Electrochem. Comm.*, **2007**, *9*, p. 1456 et réf. citées.
- [19] Bentadjine S., Petiaud R., Roche A.A., Massardier V., Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates, *Polymer*, **2001**, *42*, p. 6271.
- [20] Brooksby P.A., Downard A.J., Yu S.S.C., Effect of applied potential on arylmethyl films oxidatively grafted on carbon surfaces, *Langmuir*, **2005**, *31*, p. 11304.
- [21] Maeda H., Katayama K., Matsui R., Yamauchi Y., Ohmori H., Surface improvement of glassy carbon electrode anodized in triethylene glycol and its applications to electrochemical HPLC analysis of protein containing samples, *Analytical Sciences*, **2000**, *16*, p. 293 et réf. citées.
- [22] 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*, p. 161.



Philippe Allongue

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de physique de la matière condensée, CNRS, École polytechnique*.

Jean Pinson

est professeur émérite à l'université Paris-Diderot**.



P. Allongue

J. Pinson

* Laboratoire de physique de la matière condensée, CNRS UMR 7643, École polytechnique, 91128 Palaiseau.

Courriel : philippe.allongue@polytechnique.fr

** Laboratoire Analyse et Environnement, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Courriel : jean.pinson@espci.com