



HAL
open science

Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire

Thibaud Menanteau

► **To cite this version:**

Thibaud Menanteau. Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Angers, 2016. Français. NNT : 2016ANGE0059 . tel-02448351

HAL Id: tel-02448351

<https://theses.hal.science/tel-02448351>

Submitted on 22 Jan 2020

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

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

Thèse de Doctorat

Thibaud MENANTEAU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3MPL

Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

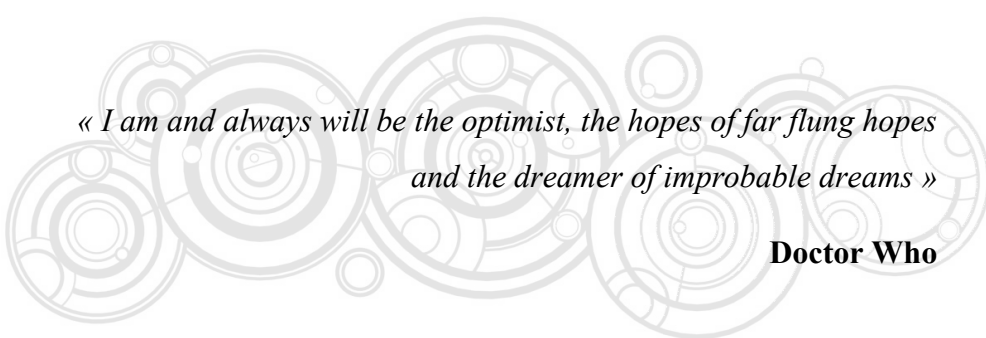
Unité de recherche : UMR 6200 –MOLTECH ANJOU

Soutenue le 19 septembre 2016

Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire

JURY

Président :	Marc SALLE , Professeur, Université d'Angers
Rapporteurs :	Sabine SZUNERITS , Professeure, Université de Lille 1 Daniel BELANGER , Professeur, Université du Québec à Montréal
Examineurs :	Jean PINSON , Professeur, Université Paris Diderot Frédéric BARRIERE , Maître de Conférences, HDR, Université de Rennes 1
Directeur de Thèse :	Tony BRETON , Maître de Conférences, HDR, Université d'Angers
Co-encadrants de Thèse :	Marylène DIAS , Maître de Conférences, Université d'Angers Sylvie DABOS-SEIGNON , Chargée de Recherche, Université d'Angers



*« I am and always will be the optimist, the hopes of far flung hopes
and the dreamer of improbable dreams »*

Doctor Who

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger le travail réalisé pendant cette thèse. Je remercie particulièrement le professeur Sabine Szunerits de l'Université de Lille 1 et le professeur Daniel Bélanger de l'Université du Québec à Montréal, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'associe à ces remerciements le professeur Jean Pinson de l'Université Paris Diderot et le docteur Frédéric Barrière, maître de conférences à l'Université de Rennes 1, pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. J'adresse également mes remerciements au professeur Marc Sallé de l'Université d'Angers, pour avoir accepté d'être président du jury.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire MOLTECH-Anjou. Je tiens donc à remercier une seconde fois le professeur Marc Sallé, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à remercier Éric Levillain, directeur de l'équipe ERDySS, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, ainsi que tous les membres qui la composent : le docteur Christelle Gautier, le docteur Olivier Alévêque et le docteur Charles Cougnon, pour leur bonne humeur et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée pendant ces trois années.

La réalisation et l'aboutissement de ce travail n'auraient pu être possible sans le soutien de mon directeur de thèse. J'adresse donc mes plus sincères remerciements au docteur Tony Breton, maître de conférences à l'Université d'Angers. Je lui fais part de toute ma gratitude pour son investissement sur la thèse, son encadrement formateur et les opportunités qu'il m'a offertes pendant ces trois années.

Je tiens aussi à remercier le docteur Marylène Dias, co-encadrante de thèse, pour son aide précieuse en chimie organique. Je remercie également le docteur Sylvie Dabos-Seignon, co-encadrante de thèse, pour son aide précieuse et tous les bons moments passés devant l'AFM à discuter « sciences ».

De plus, je souhaite remercier cordialement le professeur Alison Downard de l'Université de Canterbury (NZ), pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche lors de ma première année de thèse. J'associe à ce remerciement le docteur Paula Brooksby, ainsi que tous les membres de l'équipe, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée lors de ce séjour.

- Remerciements -

Je remercie également Maïtena Oçafrain, directeur du département chimie de l'Université d'Angers, pour m'avoir permis d'exercer le rôle de moniteur pendant deux ans à l'UFR Science d'Angers.

J'exprime également ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu au cours de ma thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Sihame, Corentin et Ewen, mes collègues de bureau. Sans eux cette thèse aurait été bien différente, je les remercie de m'avoir supporté tous les jours depuis trois ans, même si ce n'est pas encore fini ! Je tiens également à remercier Jérémie, pour tous les bons moments qu'on a passés que ce soit pendant notre master ou pendant notre thèse, je lui souhaite tout le meilleur pour la suite de sa carrière.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour m'avoir toujours soutenu et encouragé. Merci en particulier à mes parents d'avoir toujours été présents à mes côtés et de m'avoir continuellement soutenu et aidé dans mes choix. Merci pour tout ce que vous faites depuis 28 ans et pour ce que vous continuerez à faire. Je vous dédie cette thèse, car sans vous rien de tout cela n'aurait été possible.

Pour finir, je remercie celle qui m'a le mieux compris et qui a toujours eu les mots apaisants pour que je continue, et termine, ce travail dans les moments les plus sombres. Merci Mathilde, j'ai énormément de chance de t'avoir à mes côtés.

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE.....	7
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I - Introduction Bibliographique.....	17
1. La fonctionnalisation de surface	19
1.1. Fonctionnalisation par adsorption physique ou chimique	19
1.1.1. Electropolymérisation	19
1.1.2. Les films de Langmuir Blodgett	20
1.1.3. Les monocouches auto-assemblées (SAM) sur substrat d'or	22
1.2. Fonctionnalisation dites covalentes	24
1.2.1. Monocouche sur substrat de verre	24
1.2.2. Fonctionnalisation covalente électro-induite	25
1.2.3. Fonctionnalisation covalente non électro-induite	29
1.3. Conclusion sur les méthodes de fonctionnalisation de surface en général	32
2. Les sels de diazonium, leur synthèse, leur particularité	33
2.1. Synthèse des sels d'aryldiazonium	34
2.2. La dédiazotation.....	35
3. La modification de surface par réduction de sels d'aryldiazonium.....	37
3.1. Les différentes méthodes permettant le greffage de sels de diazonium	37
3.1.1. Greffage électro-induit	37
3.1.2. Greffage spontané	39
3.2. Les différents substrats utilisés	40
3.3. Les différents précurseurs diazonium utilisés.....	41
3.4. Des films organiques robustes	43
3.5. Formation de multicouches.....	45
3.6. La post-fonctionnalisation	48
4. Stratégies de contrôle du greffage.....	53
4.1. Contrôle de la charge échangée	53
4.2. Contrôle par clivage de polymère.....	53
4.3. Contrôle par augmentation de la gêne stérique.....	54
4.4. Contrôle de la quantité de précurseurs diazonium à l'interface électrode/solution	56
5. Conclusion	58
6. Références	59
CHAPITRE II - Matériels & Méthodes.....	69
1. Les techniques de caractérisation électrochimique	71
1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (IES)	71
1.2. La voltampérométrie de courant alternatif (ACV)	72
2. Les techniques de caractérisation gravimétrique	75
2.1. La microbalance à cristal de quartz (QCM et EQCM)	75
2.1.1. L'appareillage	76
3. Les techniques de caractérisation spectroscopique	76
3.1. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	76
3.1.1. Principe	76

3.1.2. Conditions expérimentales	77
4. Les techniques de caractérisation microscopique	78
4.1. La microscopie à force atomique	78
4.1.1. Principe	78
4.1.2. Le mode de fonctionnement	78
4.1.3. Les AFM utilisés	79
4.2. La méthode de « scratching »	80
4.2.1. La pointe de scratching	80
4.3. Les surfaces de PPF	81
5. Références	84
CHAPITRE III - Mise au Point d'une Stratégie de Contrôle du Greffage par Réduction de Sels de Diazonium.....	85
1. Présentation de l'approche : le piégeage radicalaire.....	87
2. Étude de réactivité : choix du piègeur	89
2.1. Étude électrochimique	89
2.2. Effet de la présence de piègeurs sur la nature des films organiques.....	95
3. Étude du greffage en présence de DPPH.....	98
3.1. Etude cinétique du dépôt.....	100
3.1.1. Impact de la présence de DPPH	101
3.2. Mise en évidence du piégeage radicalaire : validation de l'approche	102
3.2.1. Électrolyse prolongée à potentiel contrôlé	102
3.2.2. Identification du produit de couplage	102
4. Caractérisation du film organique greffé en présence de DPPH	103
4.1. Caractérisations électrochimiques	103
4.1.1. Etude de l'effet passivant des couches organiques	103
4.1.2. Étude impédancemétrique de la couche organique	104
4.1.3. Réponse électrochimique du film	106
4.2. Etude topographique	110
4.2.1. Caractéristiques morphologiques de la couche formée.....	113
4.3. Composition chimique des couches.....	116
5. Bilan	120
6. Références	121
CHAPITRE IV - Transposition du Contrôle au Greffage Spontané.....	123
1. Contexte.....	125
2. Définition du protocole opératoire.....	126
2.1. Le temps de greffage.....	126
3. Caractérisation du film organique greffé en présence de DPPH	127
3.1. Caractérisation électrochimique	127
3.1.1. Etude de la réponse électrochimique du film greffé	127
3.1.2. Effet des concentrations absolues en 4-NBD et DPPH.....	129
3.1.3. Etude de la passivation induite par le film organique greffé	130
3.1.4. Etude impédancemétrique du film organique	131
3.2. Caractérisation des surfaces fonctionnalisées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	132
4. Bilan	134
5. Références	135

CHAPITRE V - Effet des substituants sur l'efficacité du contrôle radicalaire.. 137

1. Présentation de l'approche : impact de la substitution des précurseurs sur le greffage.	139
2. Greffage des précurseurs en présence de piègeurs de radicaux.	141
2.1. Comportement voltampérométrique lors du greffage.....	141
2.2. Confirmation du contrôle radicalaire	143
2.3. Suivi gravimétrique in-situ du greffage par EQCM	143
3. Etude de l'impact du substituant sur le film organique greffé.	144
3.1. Etude morphologique :	144
3.1.1. Modification des surfaces de PPF.	145
3.1.2. Etude de l'épaisseur des films greffés.....	145
3.2. Le rôle de la substitution des précurseurs sur le mécanisme de greffage	150
3.2.1. Le cas des précurseurs D-NO ₂ et D-CF ₃	150
3.2.2. Le cas du précurseur D-CO ₂ H.....	151
3.2.3. Le cas du précurseur D-CH ₂ Cl.....	153
3.2.4. Le cas du précurseur D-OCH ₃	155
3.2.5. Etude complémentaire.....	156
3.3. Bilan sur l'effet des substituants sur la croissance des films	159
3.4. Limite de la méthode de contrôle du greffage	159
4. Références	160

CHAPITRE VI - Elaboration d'une Plateforme Monocouche Fonctionnelle 161

1. Contexte	163
2. Description de l'approche	163
2.1. La fonctionnalisation en deux temps	163
2.2. La sonde électrochimique choisie.....	165
3. Elaboration de la couche fonctionnelle	166
3.1. Greffage du film de 4-nitrophényle	166
3.2. Electroréduction des fonctions nitrophényles.....	169
4. Post-fonctionnalisation par le TEMPO	173
4.1. Le couplage hétérogène	173
4.1.1. Optimisation du temps de couplage	174
4.2. Etude du signal électrochimique du TEMPO immobilisé	175
4.2.1. Etude du transfert électronique.	176
4.2.2. Electroactivité des matériaux	179
4.3. Caractérisation du film par microscopie à champ proche.....	180
4.4. Etude de la composition chimique du film	181
5. Impact de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur ses propriétés interfaciales. 182	
5.1. Efficacité électrocatalytique	182
6. Bilan	185
7. Références	186

CHAPITRE VII - Validation de l'approche via l'optimisation des performances d'un supercondensateur 189

1. Définition et fonctionnement d'un supercondensateur	191
1.1. Le carbone activé : un matériau d'électrode de choix	193
1.2. Protocole de l'étude	193

2. Caractérisation du matériau carboné fonctionnalisé	194
2.1. Analyse thermogravimétrique des poudres modifiées.....	194
2.2. Composition élémentaire des poudres modifiées avec et sans DPPH.....	195
2.3. Impact du contrôle du greffage sur la surface développée.....	196
3. Mise en œuvre dans un supercondensateur	197
3.1. Caractérisation électrochimique.....	197
3.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	199
3.3. Stabilité au cyclage.....	204
4. Bilan	206
5. Références	207
CONCLUSION GENERALE	208
ANNEXES	213
1. Annexes du chapitre III	215
1.1. Identification du produit de couplage.....	215
1.1.1. Spectre MALDI.....	215
1.1.2. Spectre RMN ¹ H.....	215
1.1.3. Spectre RMN ¹³ C.....	216
ARTICLES SCIENTIFIQUES	217

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail de thèse porte sur la fonctionnalisation de surfaces conductrices par réduction de précurseurs aryldiazonium. Découvert dans les années 1980 par Parker puis mise en lumière par Pinson en 1992, cette méthode efficace suscite un engouement grandissant depuis une quinzaine d'années. Elle permet, d'une part, de travailler sur de nombreux substrats, qu'ils soient conducteurs ou semi-conducteurs, et d'autre part, de réaliser une modification covalente des substrats carbonés, conférant une très bonne stabilité chimique et électrochimique au matériau. Cependant, la méthode a souvent été utilisée comme « colle moléculaire » dans de nombreux domaines d'applications (chimie, biologie, etc...) et conduit classiquement à la formation, peu reproductible, de structures multicouches en raison de la forte réactivité de l'intermédiaire réactionnel radicalaire. Ce manque de reproductibilité est un réel problème puisqu'il ne permet pas une compréhension approfondie des relations structure/propriété des matériaux élaborés. Il apparaît donc nécessaire de contrôler la croissance des couches si l'on veut appliquer la technique de fonctionnalisation à des domaines qui nécessitent des relations structure/propriété maîtrisées (capteur chimique et biochimique, optoélectronique, électronique organique, etc. ...).

A cette fin, différentes équipes de recherche ont développé de nouvelles approches pour limiter la croissance des films organiques. Les stratégies actuelles consistent à utiliser des précurseurs à fort encombrement stérique, ou à contrôler la quantité de précurseurs diazonium produits à l'interface électrode/solution. Malgré les bons résultats obtenus, ces techniques restent contraignantes en termes de synthèse et de mise en œuvre. Au cours de ce travail de thèse, nous avons entrepris de développer une méthodologie de contrôle plus transversale. Au lieu de moduler la structure moléculaire des précurseurs, nous proposons d'agir directement sur le mécanisme par l'intermédiaire de piègeurs de radicaux. Le couplage surface/électrode ayant lieu à l'interface électrode/solution, il est probable que la cinétique de greffage sur la surface soit plus rapide que le processus de polymérisation radicalaire qui mène à la multicouche. Nous proposons donc d'exploiter cette différence de cinétique en utilisant un piègeur de radicaux afin d'agir sur le mécanisme de polymérisation sans inhiber le greffage direct sur la surface. L'accession à la monocouche est l'objectif ultime car ce sont souvent l'accessibilité, les interactions avec le substrat et l'organisation des motifs d'intérêts au sein du matériau qui gouvernent l'expression de ses propriétés.

Après une présentation bibliographique qui positionne le sujet, les travaux présentés dans cette thèse seront divisés en cinq chapitres :

- le premier sera dédié au **développement de la stratégie de contrôle** sur un greffage électro-induit. Après sélection du piègeur de radicaux le mieux approprié à notre approche, la fonctionnalisation d'une surface carbonée à l'aide d'un précurseur diazonium de référence, le 4-nitrobenzènediazonium, sera réalisée en présence du piègeur pour étudier l'impact de son utilisation sur le greffage. Les films organiques greffés seront caractérisés afin d'obtenir des informations sur leur homogénéité, leur composition chimique, et leur électroactivité ;
- le second concernera la **transposition de la méthode de contrôle du greffage à une fonctionnalisation spontanée**. Cette voie ne fait pas appel à l'induction électrochimique et permet donc de fonctionnaliser des matériaux dispersés comme la poudre de carbone. De manière similaire au greffage électro-induit, les effets produits par l'utilisation de piègeurs de radicaux sur le film organique greffé seront étudiés.
- le troisième aura pour objectif d'étudier **l'effet électronique** du substituant de la structure diazotée sur le contrôle du greffage. La substitution des précurseurs sur la croissance des films organiques permettra d'identifier les moteurs du contrôle du greffage et fournira de nouvelles informations sur les facteurs clés qui mènent à la croissance des films organiques ;
- en exploitant les informations acquises lors du premier et du troisième chapitre, le quatrième présentera **l'élaboration contrôlée d'une plateforme monocouche fonctionnelle** à l'aide de composés commerciaux et sans étapes de synthèse. Cette approche sera confrontée à l'élaboration classique qui conduit à la formation de multicouches. Les deux plateformes seront finalement fonctionnalisées par un motif possédant des propriétés spécifiques afin d'étudier l'effet induit par l'épaisseur et la structure de la plateforme sur la réactivité interfaciale;
- dans le dernier chapitre, la méthode de contrôle du greffage spontané sera exploitée afin d'observer le gain qu'apporte le contrôle du greffage sur les performances d'un **supercondensateur** réalisé à partir de matériaux carbonés.

CHAPITRE I

Introduction Bibliographique

Ce chapitre définit la place de la fonctionnalisation par réduction de sels de diazonium parmi les nombreuses techniques développées à ce jour pour modifier chimiquement des surfaces. Nous détaillerons les principaux protocoles mis en œuvre pour exploiter les propriétés de greffage de ces sels ainsi que les mécanismes impliqués. La dernière partie se focalisera sur les méthodes récemment développées pour contrôler la croissance des films organiques et atteindre des structures monocouches.

1. La fonctionnalisation de surface

La fonctionnalisation de surface consiste à modifier la surface d'un matériau afin de lui conférer des caractéristiques biologiques, physiques et/ou chimiques, différentes de celles qu'il présente à l'origine. Cette modification peut être réalisée à l'aide de différentes méthodes en vue de modifier une large gamme de caractéristiques telles que l'hydrophilie,¹⁻³ l'énergie de surface,⁴ la biocompatibilité⁵⁻⁶ ou la réactivité de surface.⁷

La quantité importante de brevets concernant la fonctionnalisation de surface⁸ reflète l'important potentiel de cette approche pour la réalisation de nouveaux matériaux. Le champ d'application est large, allant de la réalisation de nouveaux pigments pour l'impression jet d'encre⁹ à la création de nouveaux circuits électroniques de faibles dimensions pour la microélectronique.¹⁰

Différentes méthodes permettent de modifier la surface d'un substrat, cependant elles possèdent chacune leurs spécificités. Nous allons, dans un premier temps, dresser un état de l'art des principales méthodes et de leur domaine d'applicabilité.

1.1. Fonctionnalisation par adsorption physique ou chimique

1.1.1. Electropolymérisation

L'électropolymérisation est un outil puissant pour la modification de surfaces conductrices. Apparue dans les années 1980,¹¹ c'est une technique très modulable puisqu'elle peut être utilisée sur différents types de matériaux conducteurs (ITO, carbone, métaux, ...). La nature du monomère étant variée (Figure 1.1), elle permet de moduler les propriétés du film organique obtenu.¹²

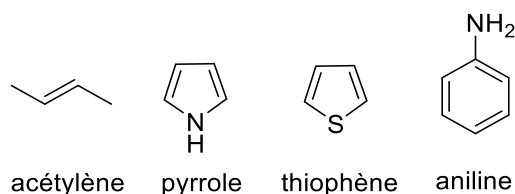


Figure 1.1 : Exemples de monomères électropolymerisables.

Différents mécanismes ont été décrits dans la littérature afin de mieux comprendre la réaction d'électropolymérisation.¹³ Pour résumer, l'oxydation des monomères produit des cations-aryles stabilisés par résonance (Figure 1.2 a), qui se couplent entre eux et forment un dimère (Figure 1.2 b). Ces dimères sont à leur tour oxydés et peuvent se coupler entre eux ou

avec un monomère oxydé. Ce processus se répète à chaque cycle de voltampérométrie cyclique et engendre la formation de chaînes polymériques qui précipitent et s'adsorbent sur la surface de l'électrode (Figure 1.2 c). Le film organique obtenu possède une épaisseur micrométrique qui peut être modulée en contrôlant la quantité de monomères oxydés. Le film possède également une bonne stabilité chimique.

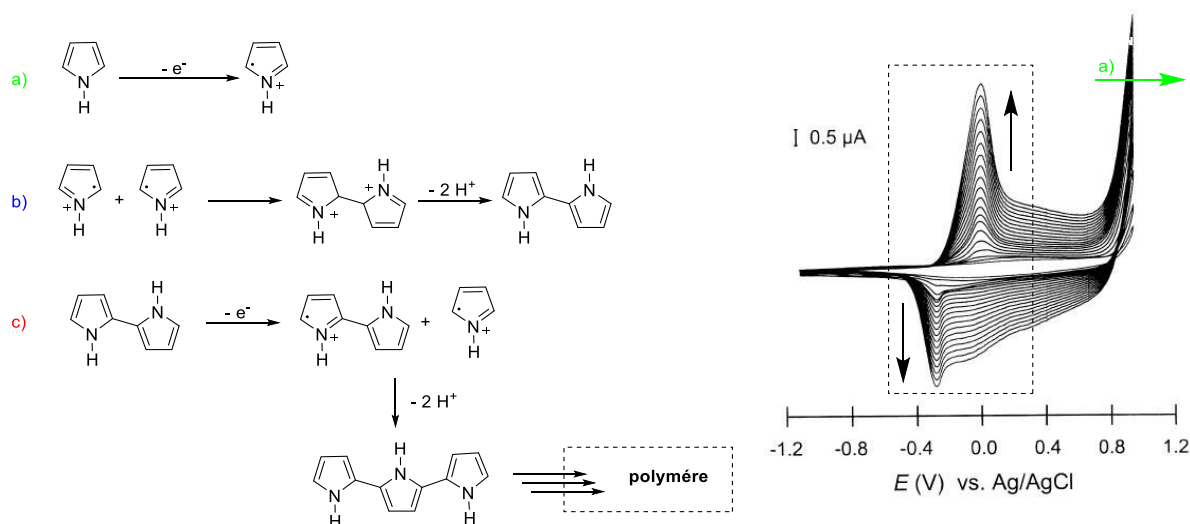


Figure 1.2 : (Gauche) Mécanisme de l'électropolymérisation du pyrrole. (Droite) Voltampérogramme de l'électropolymérisation du pyrrole (repris de la référence 14).

Cette voie de modification de surface est particulièrement adaptée pour le revêtement de substrats conducteurs. Les substrats modifiés par des polymères conducteurs sont utilisés dans de nombreuses applications optiques et électroniques,¹⁵ ainsi que dans le domaine de l'électronique moléculaire.¹⁶ Outre la difficulté de fonctionnaliser des surfaces non conductrices, la mise en œuvre de cette méthode est limitée sur substrat métallique. En effet, le potentiel requis pour oxyder le monomère est souvent élevé et engendre la formation d'oxydes métalliques défavorisant fortement la réaction d'électropolymerisation.¹⁷⁻¹⁸

1.1.2. Les films de Langmuir Blodgett

Cette technique, introduite en 1917 par Irving Langmuir¹⁹ puis complétée par Katherine Blodgett en 1919, consiste à transférer par immersion, une monocouche de molécule organique présente à la surface d'un liquide sur un substrat solide (Figure 1.3).²⁰

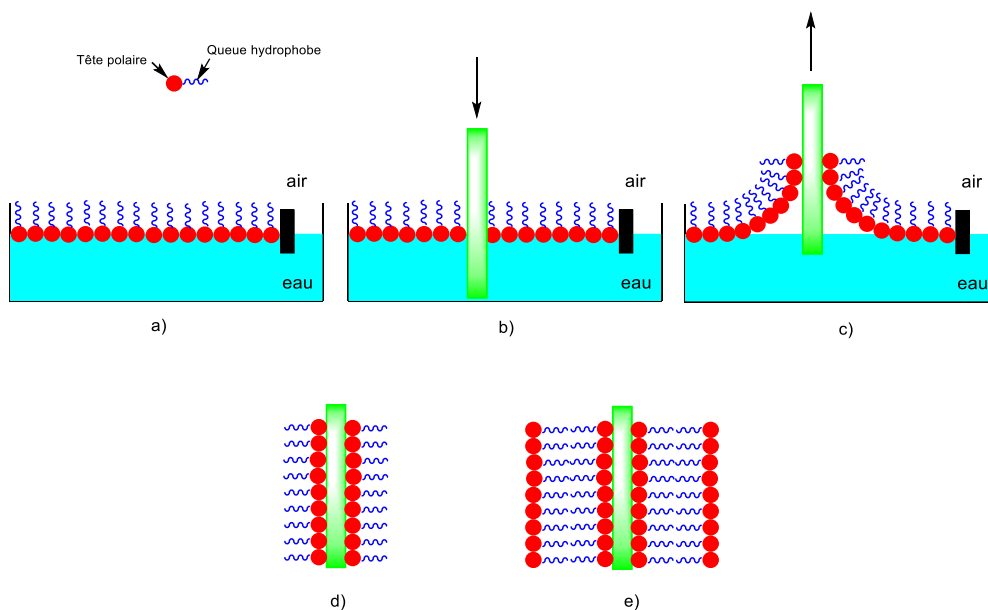


Figure 1.3 : Représentation de la réalisation d'un film de Langmuir-Blodgett monocouche d), ou layer-by-layer e).

Les molécules utilisées pour ce type de fonctionnalisation sont dites amphiphiles, elles possèdent une partie polaire (**tête**) et une partie hydrophobe (**queue**) qui sont de longues chaînes hydrocarbonées comme le montre l'exemple sur la figure 1.4.²¹

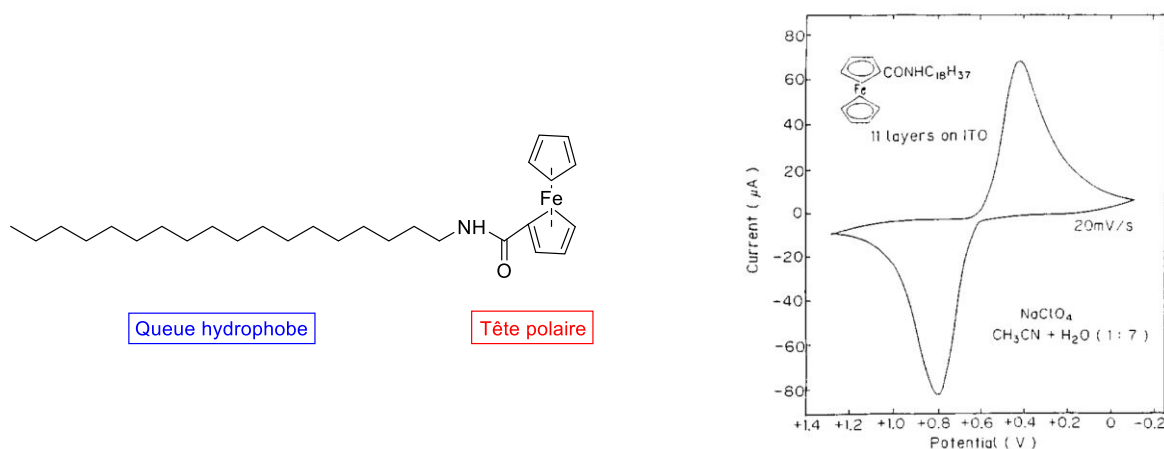


Figure 1.4 :(Gauche) Structure d'une molécule amphiphile destinée à la réalisation de films de Langmuir-Blodgett, N-n-octadecylferrocenecarboxamide. (Droite) Voltampéromogramme du substrat modifié (repris de la référence 22).

Cette méthode élégante permet de réaliser des couches avec un haut degré d'organisation et d'épaisseur parfaitement contrôlée allant de la mono- à la multicouche.²² Ainsi comme le montre la figure 1.4, des films possédant des motifs ferrocène ont été réalisés sur des surfaces d'ITO. On constate ici un écart pic à pic élevé traduisant une résistance dans le film due au nombre important de couches immobilisées sur le substrat (11 couches).

Malgré une très bonne organisation, les films organiques formés possèdent de très faibles résistances aux températures élevées²³ ainsi qu'aux contraintes mécaniques.

1.1.3. Les monocouches auto-assemblées (SAM) sur substrat d'or

Par définition, une monocouche auto-assemblée est un édifice moléculaire possédant un haut degré d'organisation. Cet édifice résulte de l'adsorption spontanée d'une molécule organique avec un substrat pour lequel elle possède une affinité spécifique (Figure 1.5).

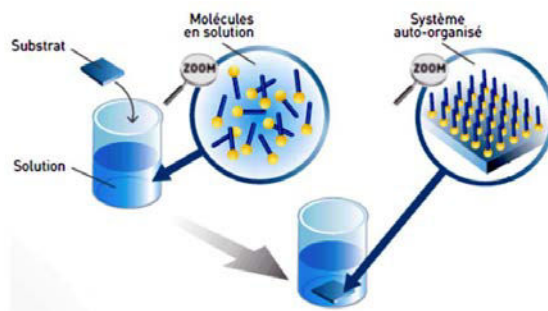


Figure 1.5 : Réalisation d'une monocouche auto-assemblée.

Cette technique, introduite au début des années 1980,²⁴⁻²⁵ est exploitée dans l'industrie pour réaliser différents dispositifs électroniques,²⁶⁻²⁸ mais également dans de nombreux laboratoires de recherches afin de mener des études fondamentales (réalisation de capteurs,²⁹ électrocatalyse³⁰⁻³¹). Une SAM peut être schématisée de la manière suivante (Figure 1.6) :

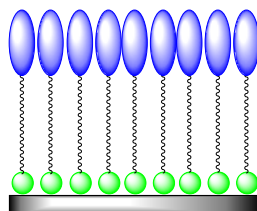


Figure 1.6 : Schématisation d'une SAM.

Pour permettre l'auto-assemblage, les molécules organiques composant la SAM sont constituées de différentes entités. La fonction d'accroche (Figure 1.6 ●) est une fonction chimique permettant l'adsorption du motif sur le substrat. L'espaceur (Figure 1.6 ~~~) est généralement une chaîne alkyle, il permet l'organisation de la SAM grâce à la mise en place d'interactions du type Van der Waals.³² Le groupement fonctionnel (Figure 1.6 ○) est l'entité qui régit les propriétés physicochimiques de la couche, il est modulé en fonction du domaine d'application visé. Le substrat (Figure 1.6 ─) est un métal de transition possédant une affinité spécifique envers la fonction d'accroche. L'or est le métal le plus utilisé (Figure 1.7).

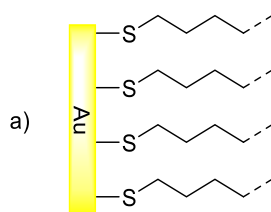


Figure 1.7 : Représentation d'une monocouche auto-assemblée sur or.

En effet, l'or ne possède pas d'oxydes de surface stables et peut être facilement mis en forme pour la réalisation de films minces, c'est donc un substrat idéal pour ce type de fonctionnalisation. Le soufre possédant une forte affinité avec les métaux de transition comme l'or,²⁴ les molécules soufrées comme les thiols, sulfures, ou disulfures (Figure 1.8), sont de parfaits candidats pour l'élaboration de SAM sur or.³³ La synthèse de molécules possédant à la fois une fonction thiol et une fonction ferrocène permet la réalisation de films organiques électroactifs sur surfaces d'or (Figure 1.8).

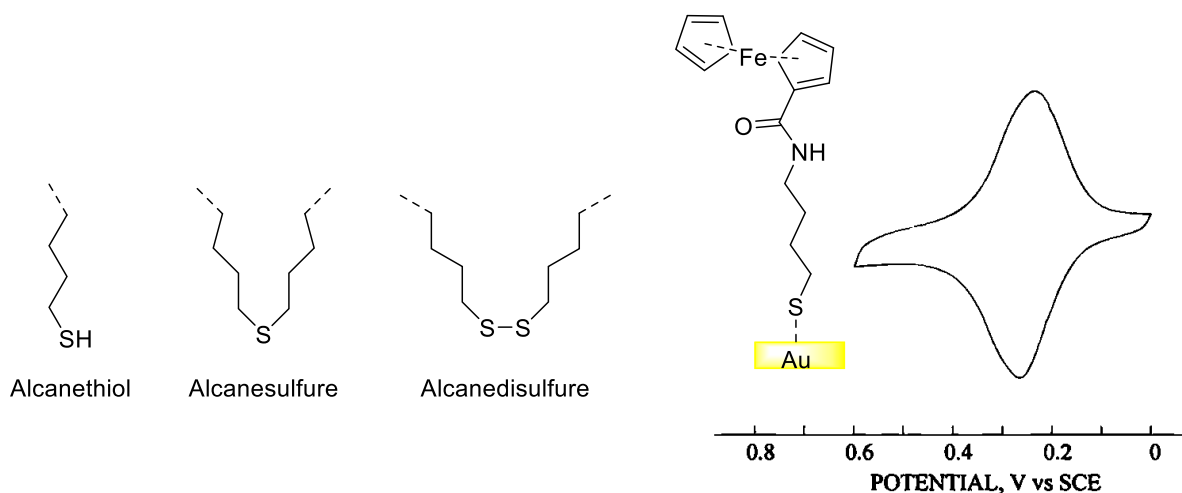


Figure 1.8 : (Gauche) Molécules permettant la réalisation de SAM sur or.
(Droite) Voltampérogramme d'une SAM Ferrocenylalkyle.

La fonctionnalisation se fait via une liaison de coordination S-Au d'une énergie d'environ 170 kJ.mol^{-1} ,³⁴ soit une énergie nettement inférieure à celle d'une liaison covalente C-C (350 kJ.mol^{-1}). Cette faible énergie de liaison est à la fois un atout et un inconvénient pour la fonctionnalisation. En effet, le caractère labile de la liaison permet une réorganisation des molécules induisant l'auto-assemblage, mais il a également pour effet de diminuer la stabilité de la couche qui peut se désorber dès lors qu'elle est soumise à une contrainte mécanique, temporelle³⁵ ou énergétique.³⁶

1.2. Fonctionnalisation dites covalentes

1.2.1. Monocouche sur substrat de verre

En parallèle du développement des monocouches auto-assemblées sur or, la réalisation de monocouches sur verre à l'aide de molécules possédant une fonction silane a émergée.³⁷ Cette technique vise à effectuer dans un premier temps une hydroxylation de la surface (Figure 1.9 a) puis à réaliser une réaction dite de silanisation,³⁷ qui est une condensation entre une molécule possédant généralement une fonction trialcoxysilane et les groupements silanols de la surface de verre (Figure 1.9 b).

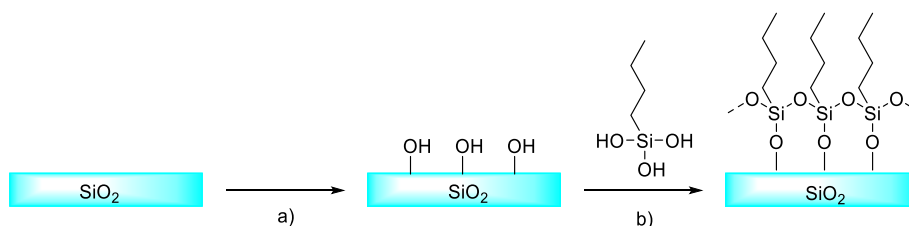


Figure 1.9 : Réalisation d'une monocouche sur substrat de verre.

Les films formés à partir d'organosilanes présentent une stabilité nettement supérieure à ceux qui sont réalisés avec des thiols sur or. En effet, les silanes peuvent créer trois liaisons covalentes (368 kJ.mol^{-1}) avec la surface et les molécules voisines. Ils forment ainsi un réseau tridimensionnel plus robuste. Cependant, le caractère non conducteur et l'importante rugosité du substrat de verre représentent un inconvénient dans de nombreux domaines d'études et de caractérisations de surfaces, comme en électrochimie. Il est néanmoins possible, par élaboration de couches nanométriques de verre sur substrats conducteurs, d'étudier les propriétés électrochimiques des couches organiques. Dans ce cas, la résistance du verre entraîne un fort ralentissement des vitesses de transfert électronique comme le montre la figure 1.10 où une surface modifiée par des motifs ferrocène a été étudiée.

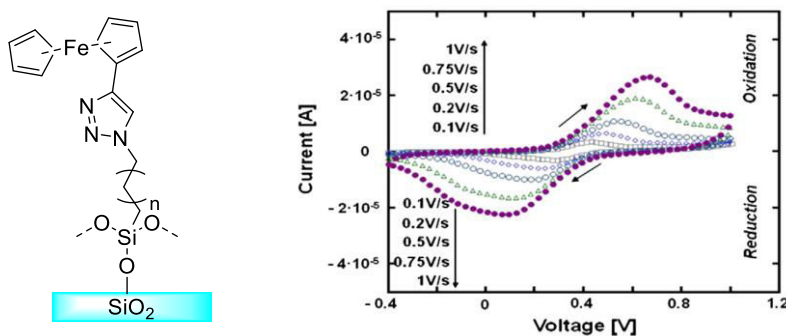


Figure 1.10 : Voltampérogramme d'un film organique composé de motifs ferrocène greffés sur une surface de silicium dopée p recouvert d'une couche d'oxydes de 2 nm d'épaisseur (repris de la référence 38).

1.2.2. Fonctionnalisation covalente électro-induite

❖ *Par voie oxydante :*

En 1990, Barbier et Pinson,³⁹ supposent que l'oxydation d'une fonction amine primaire peut conduire à la formation d'une liaison covalente entre une molécule organique et un substrat carboné (Figure 1.11).

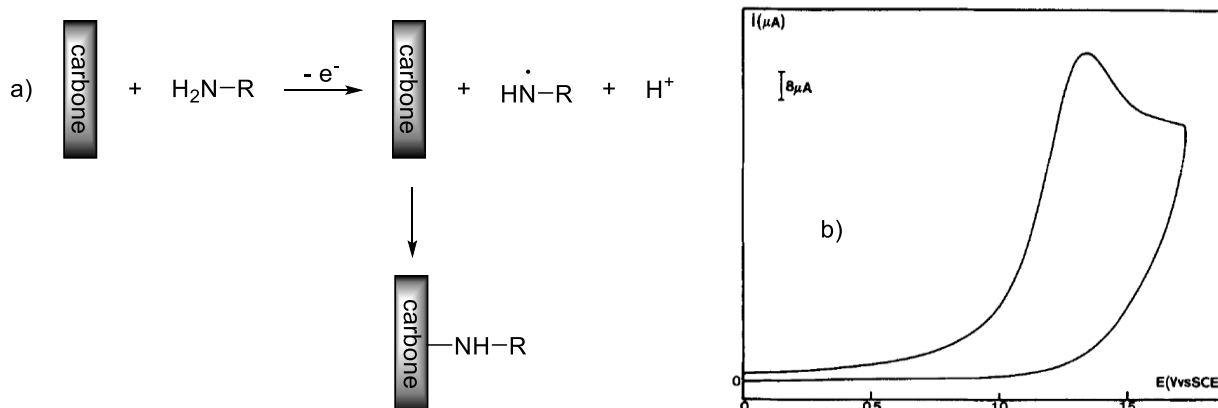


Figure 1.11 : Modification d'un substrat carboné par oxydation d'une amine primaire a), premier cycle du voltampérogramme cyclique de greffage b) (repris de la référence 39).

Les études voltampérométriques réalisées en milieu aprotique montrent une large vague d'oxydation non réversible qui tend à disparaître lors des cycles suivants. Les auteurs attribuent cette vague à l'oxydation de l'amine primaire en radical aminyle. La disparition de la vague est expliquée par un phénomène de passivation dû à la présence d'une couche organique sur la surface de l'électrode. Il a été également rapporté que les amines secondaires sont peu réactives et que les amines tertiaires ne conduisent à aucune fonctionnalisation de ce type. Ce changement de réactivité a été expliqué par la présence d'un encombrement stérique plus important, gênant l'accès aux sites actifs de la surface.⁴⁰

Quelques années plus tard, Saveant et coll.⁴¹ rapportent la modification de substrats carbonés par oxydation d'acétate d'aryle. Le mécanisme de cette réaction est basé sur la réaction de Kolbe.⁴² L'oxydation du carboxylate conduit à l'élimination de CO_2 et à la formation d'un radical benzyle (Figure 1.12). Aux potentiels auxquels se déroule la réaction, le radical précédemment formé peut également être oxydé pour former un carbocation. Les radicaux ou carbocations réagissent avec la surface pour former une liaison C-C et immobiliser les motifs sur la surface.

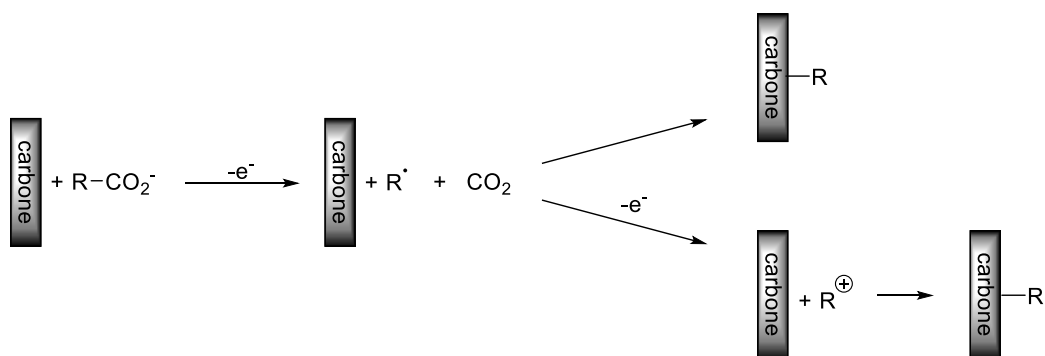


Figure 1.12 : Modification d'un substrat carboné par oxydation d'un acétate d'aryle.

Une méthode alternative a également été décrite, elle consiste à oxyder le substrat en présence d'un nucléophile en solution.⁴⁰ Ohmori et ses collaborateurs ont rapporté ainsi le greffage d'alcools aliphatiques par voie oxydante (Figure 1.13).⁴³⁻⁴⁴ Comme pour le greffage basé sur l'oxydation d'amine, les auteurs ont constaté un phénomène de passivation traduisant la présence d'une couche organique à la surface du substrat. Le mécanisme proposé suggère la création de radicaux aromatiques lors de l'oxydation du substrat, ces radicaux subissent ensuite une attaque nucléophile de la fonction alcool permettant l'immobilisation du motif. Malgré l'efficacité de cette méthode, elle reste limitée par le haut potentiel d'oxydation requis, qui est incompatible avec de nombreux motifs électroactifs et engendre parfois une dégradation précoce du film organique greffé.

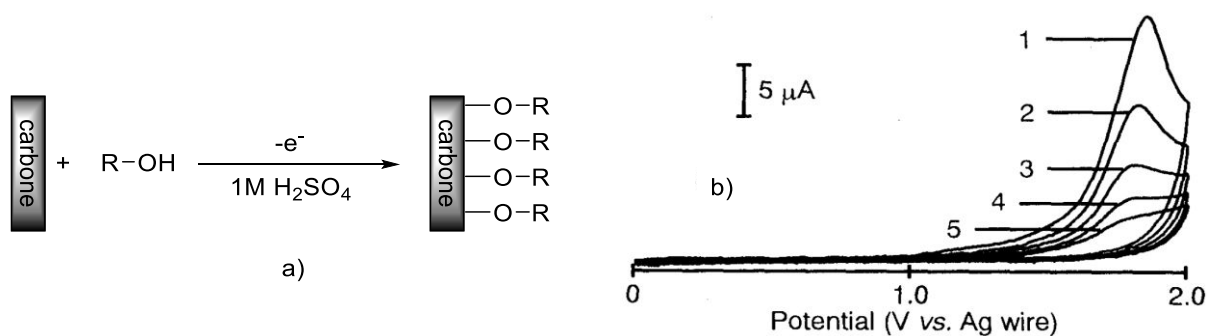


Figure 1.13 : Modification d'un substrat carboné par oxydation d'un alcool aliphatique a), voltampérogramme de traitement anodique d'une électrode de carbone vitreux dans une solution d'octanol b) (repris de la référence 40).

Ce problème peut être contourné en utilisant des techniques de modification de surfaces par voies réductrices qui permettent la modification de surfaces oxydables.

❖ *Par voie réductrice :*

Dans les années 80 le groupe de Lécayon propose une nouvelle méthode, basée sur l'électropolymérisation, que nous avons présentée précédemment.⁴⁵ Cette méthode consiste à réduire un dérivé vinylique préalablement adsorbé sur la surface de l'électrode. Le radical anion obtenu suite à cette réduction réagit avec la surface pour conduire à l'immobilisation d'une première molécule. La croissance de la couche se fait ensuite par polymérisation anionique avec les motifs présents en solution (Figure 1.14).⁴⁶ Cette croissance peut être modulée en contrôlant précisément la concentration de monomères lors de la fonctionnalisation.

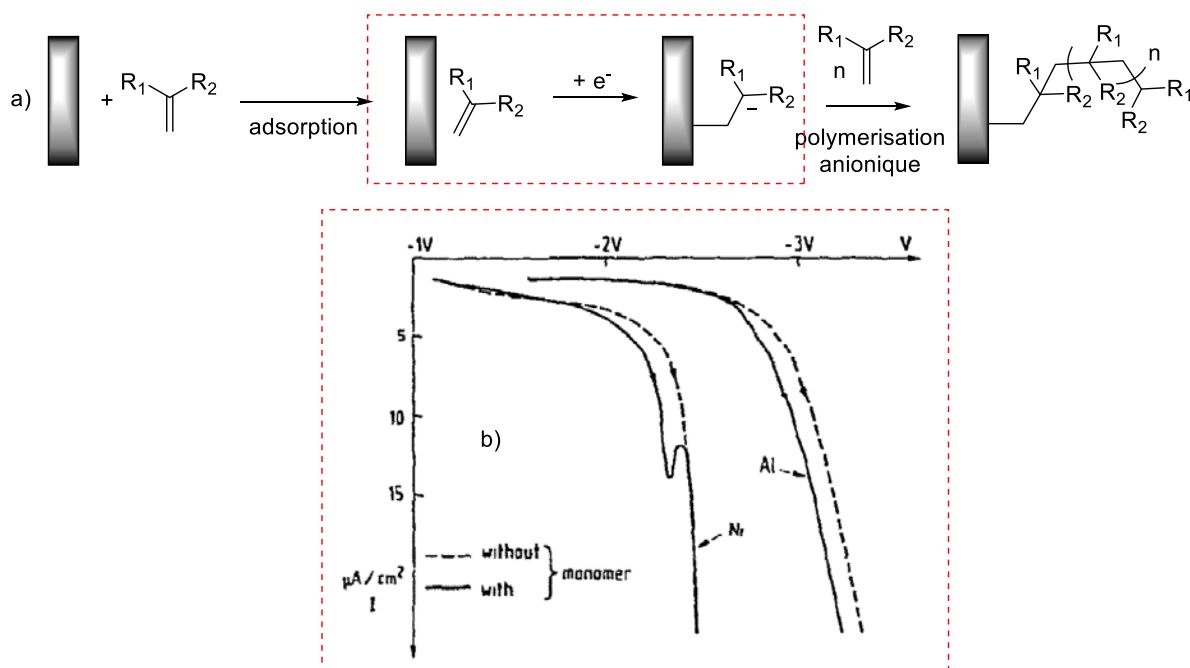


Figure 1.14 : Modification d'un substrat carboné par réduction de dérivés vinyliques a), variation du courant d'électrolyse en fonction du potentiel imposé à l'électrode pendant l'étape de réduction b) (repris de la référence 46).

Malgré son efficacité, cette méthode reste contraignante car elle nécessite des conditions drastiques (milieu anhydre, absence d'oxygène).

En 1992, Pinson et ses collaborateurs⁴⁷ présentent une technique permettant l'immobilisation de nombreux motifs électroactifs par une voie relativement douce. Cette méthode consiste à générer un radical aryle par réduction mono-électronique d'un cation aryldiazonium (Figure 1.15).

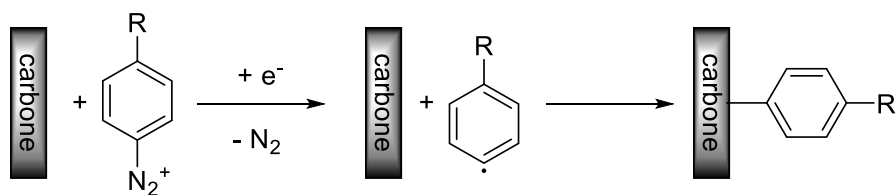


Figure 1.15 : Modification d'un substrat carboné par réduction d'un cation aryldiazonium.

Cette technique est également utilisable en absence d'activation électrochimique.⁴⁸⁻⁵¹ En effet, le caractère intrinsèquement donneur d'électrons des matériaux carbonés et métalliques permet la réduction des cations aryldiazonium et donc la fonctionnalisation du substrat. Nous développerons plus en détails cette méthode dans la suite de ce chapitre.

Plus récemment, le groupe de Simonet⁵² a présenté une nouvelle technique qui est l'analogue inverse de la modification de surface par oxydation en présence d'un alcool. Elle consiste à imposer un potentiel négatif à l'électrode en présence d'un dérivé halogéné. L'imposition du potentiel négatif génère des charges négatives sur la surface. Le substrat adopte alors un caractère nucléophile qui permet une attaque électrophile des motifs en solution possédant une fonction halogénée (Figure 1.16 a). Les auteurs rapportent un déplacement de la réduction vers des potentiels plus négatifs lors du greffage, ce phénomène est provoqué par un changement de structure de la surface due à l'immobilisation progressive des motifs (Figure 1.16 b). L'immobilisation de motifs tétrathiafulvalènes possédant une électroactivité caractéristique, a permis aux auteurs d'étudier la réponse électrochimique des couches greffées (Figure 1.16 c). De forts taux de recouvrement ($2.5 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$) ont été observés et expliqués par une importante modification de la surface du carbone vitreux où les motifs greffés provoqueraient une expansion de la matière carbonée, induisant une augmentation de la surface greffable.

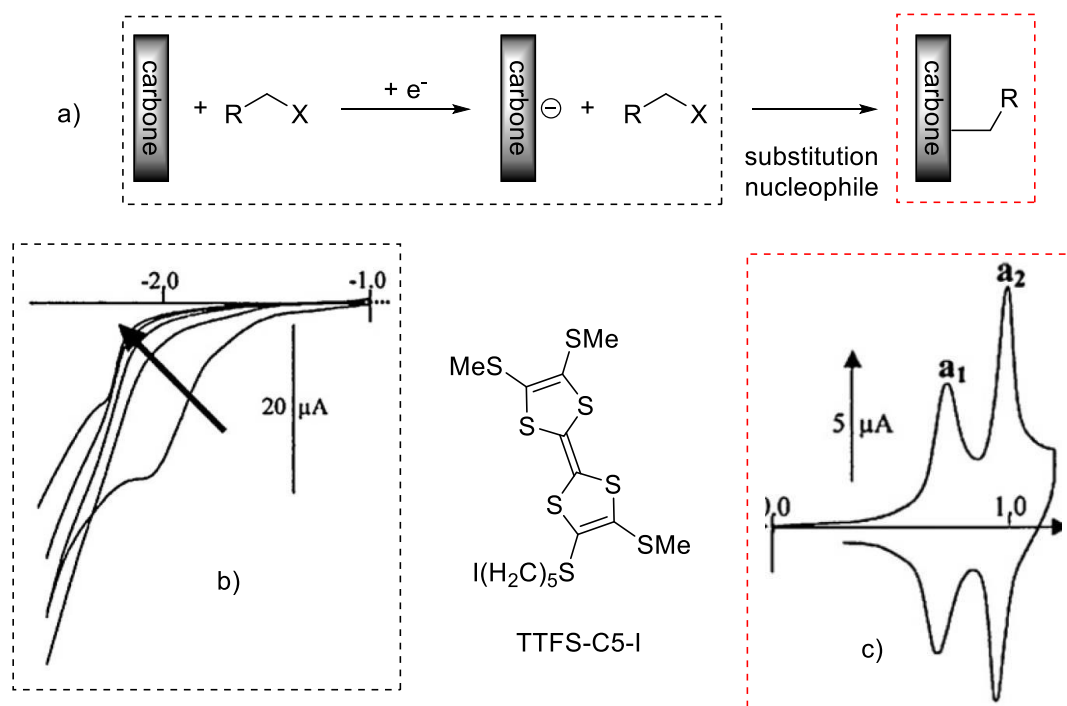


Figure 1.16 : Modification d'un substrat carboné par réduction du substrat en présence d'un dérivé halogéné (X : fonction halogénée) a), voltampéromètre de greffage de la molécule TTFS-C5-I b), voltampéromètre de la molécule TTFS-C5 immobilisée sur la surface c) (repris de la référence 52).

1.2.3. Fonctionnalisation covalente non électro-induite

Afin de permettre la fonctionnalisation de matériaux particuliers, comme les poudres de carbone ou les nanoparticules, des méthodes ne nécessitant pas d'activation électrochimique ont été développées.

Buttry et ses collaborateurs sont les premiers à rapporter, en 1999,⁵³ la modification d'une fibre de carbone par simple immersion dans une solution d'amines portée à reflux. Les auteurs ont observé une modification de la fibre avec des amines primaires, secondaires et tertiaires. Ils ont également constaté une réaction favorisée dès lors que celle-ci est effectuée en présence d'un acide en quantité catalytique, ce qui les a amenés à proposer un mécanisme de type « réaction de Michael » pour expliquer le couplage entre le substrat et le motif aminé (Figure 1.17). Ainsi les auteurs rapportent l'immobilisation de motifs ferrocène sur des fibres de carbone par trempage dans une solution de (diméthylamino)-méthyl-ferrocène pendant cinq jours, une concentration de surface d'environ $5.1 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ représentant 10 % d'une couverture monocouche, a été obtenue.

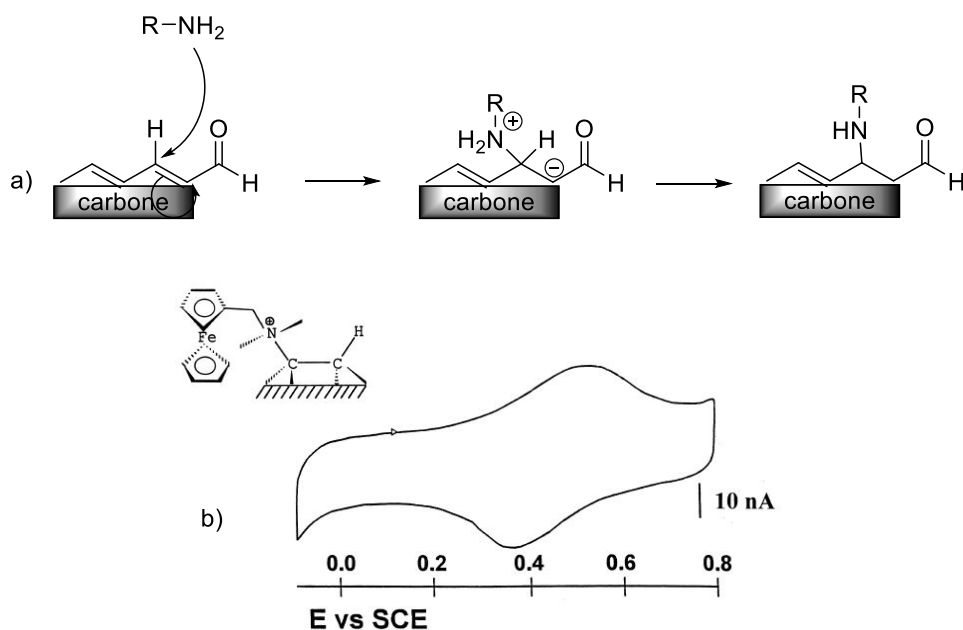


Figure 1.17 : Modification spontanée d'un substrat carboné par réaction de Michael entre la surface et une amine a), voltampérogramme d'une fibre de carbone modifiée par des motifs ferrocène b) (repris de la référence 53).

L'équipe de Gallardo a récemment repris ce mode de fonctionnalisation,⁵⁴ mais contrairement à l'approche de l'équipe de Buttry, ils ont effectué la modification par simple trempage dans une solution d'amine à température ambiante. Les modifications spontanées avec des amines secondaires et tertiaires étaient attendues, mais seules les amines primaires ont permis une fonctionnalisation. Les auteurs proposent deux mécanismes compétitifs. Le premier est similaire à celui proposé par Buttry (Figure 1.17 a), le second est une attaque nucléophile sur des fonctions oxydées du substrat. Des taux de recouvrement d'environ $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ont été observés pour un temps d'immersion de 30 minutes d'une surface de carbone vitreux dans une solution de 4-nitrobenzylamine, soit une concentration de surface deux fois plus importante que celle observée précédemment par Buttry, en un temps nettement inférieur.

D'autres groupes comme celui de Moiroux,⁵⁵ ont opté pour l'utilisation d'ammoniaque afin de réaliser la fonctionnalisation. Le polissage d'une électrode de carbone vitreux en présence d'ammoniaque engendre la formation de groupements amines sur la surface de celle-ci. En effet, l'abrasion de la surface génère des points de nucléations sur lesquels l'ammoniaque peut réagir. Ainsi, le groupement amino formé peut ensuite subir des couplages peptidiques permettant l'immobilisation d'un motif d'intérêt sur la surface (Figure 1.18).⁵⁶ Des motifs ferrocène ont été immobilisés sur des surfaces de carbone vitreux afin de mieux caractériser le

film organique formé. Les auteurs rapportent l'obtention aisée de concentrations de surfaces supérieures à $1 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, de l'ordre de celles observées par Gallardo.

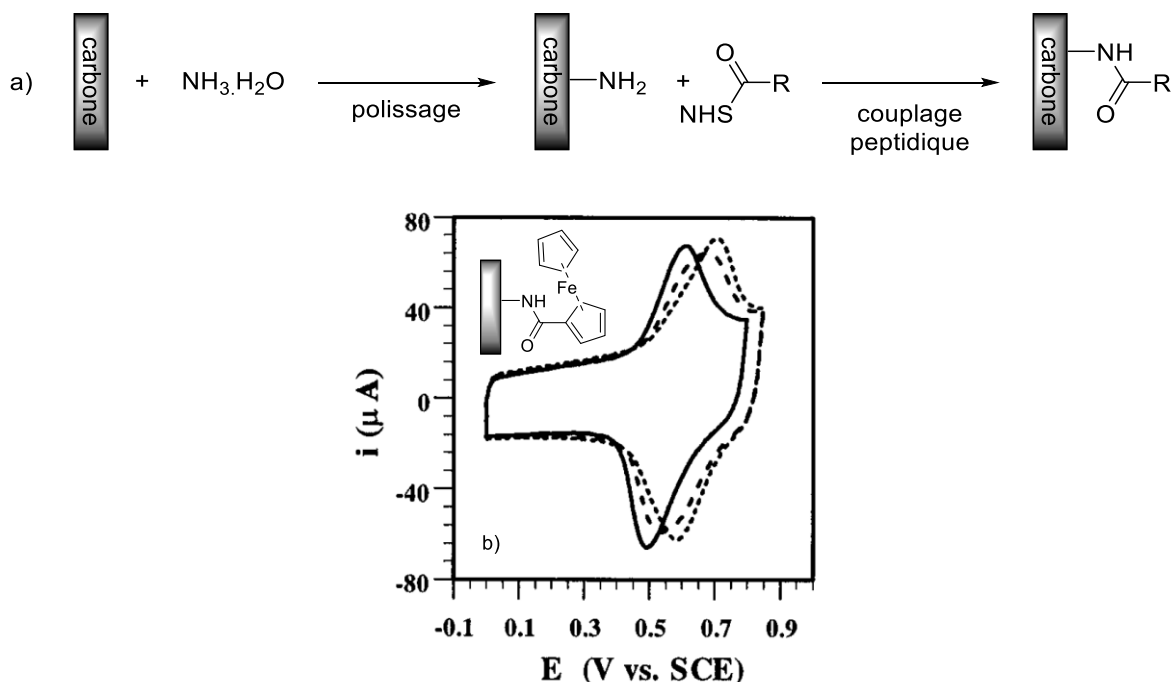


Figure 1.18 : Modification spontanée d'un substrat carboné par polissage en présence d'ammoniaque puis couplage peptidique a), voltampérogramme d'une surface modifiée par des motifs ferrocène b) (repris de la référence 56).

Des stratégies de greffage spontané plus exotiques ont également été rapportées dans la littérature. Certaines sont mises en œuvre grâce à une activation thermique en présence d'alcynes ou d'alcènes⁵⁷⁻⁵⁸ (Figure 1.19 a), d'autres s'effectuent par réaction avec des nitrènes ou des carbènes⁵⁹⁻⁶⁰ préalablement générés par irradiation UV de dérivés azotures ou diazirines (Figure 1.19 b). Il est également possible de réaliser une réaction de cycloaddition entre la structure aromatique d'un substrat carboné et un benzyne (Figure 1.19 c).⁶¹

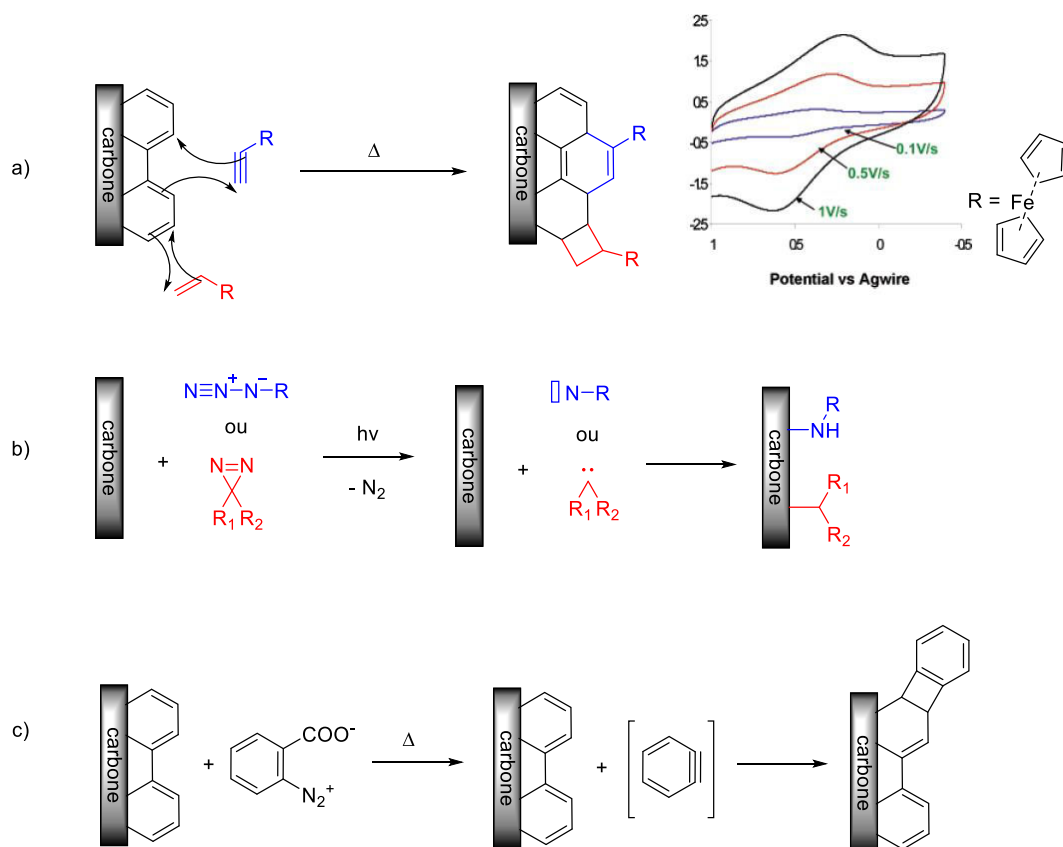


Figure 1.19 : Autres stratégies de greffage spontané sur substrat carboné.

1.3. Conclusion sur les méthodes de fonctionnalisation de surfaces en général

Au bilan, on constate qu'il est difficile de trouver une méthode unique permettant de conférer une très bonne stabilité aux films organiques greffés, applicable à de nombreux substrats (conducteurs ou non) et réalisable en conditions douces pour permettre l'immobilisation de motifs d'intérêts sensibles. Malgré un très bon contrôle et une très bonne organisation des couches, les films de Langmuir Blodgett et les SAMs souffrent, comme les polymères électro-formés, d'une absence de lien covalent entre le substrat et le film organique. Les fonctionnalisations covalentes permettent, en palliant ce problème, d'obtenir des matériaux robustes mais souvent déstructurés, difficilement contrôlables et limité du fait des conditions nécessaires à leur réalisation. La fonctionnalisation de substrat par réduction de précurseurs diazotés présente cependant certains avantages. Pouvant se réaliser aussi bien spontanément que de façon électro-induite, elle permet l'immobilisation de motifs sensibles mais également la fonctionnalisation d'un grand nombre de substrats qu'ils soient conducteurs ou isolants. Nous allons donc maintenant nous intéresser plus en détail à cette technique de fonctionnalisation en commençant par décrire la synthèse et les propriétés spécifiques des sels de diazonium.

2. Les sels de diazonium, leur synthèse, leur particularité

Les sels de diazonium sont des composés possédant un groupement $-N_2^+$. Ces ions sont la plupart du temps formés par nitrosation d'une amine primaire en milieu acide.⁶² La présence d'un cycle aromatique étant nécessaire à la stabilisation du cation, seuls les sels d'aryldiazonium peuvent être isolés. Ces sels, découverts par Peter Griess en 1858,⁶³ ont longtemps été utilisés comme intermédiaires de synthèse puis ont trouvé place dans divers procédés industriels, notamment dans la chimie des colorants (Figure 1.20).⁶⁴ La synthèse à grande échelle de ces composés a débuté dès 1860 en Angleterre et en Allemagne.

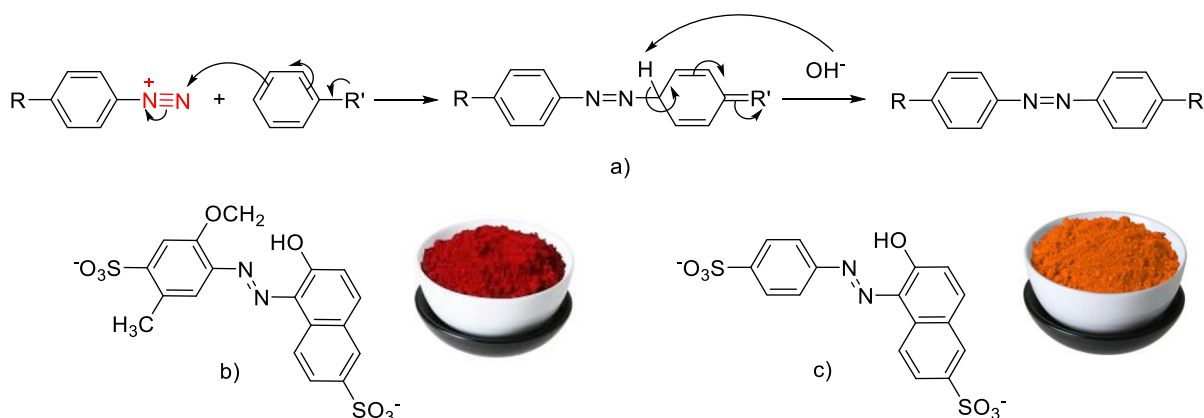


Figure 1.20 : a) Schéma réactionnel d'un couplage azoïque, b) colorant E129 « Allura Red », c) colorant E110 « Sunset Yellow ».

Les sels de diazonium sont également utilisés dans de nombreuses synthèses de composés organiques intégrant un pont azoïque comme la synthèse de la Cinnoline⁶⁵ (Figure 1.21) utilisée en pharmacologie.⁶⁶

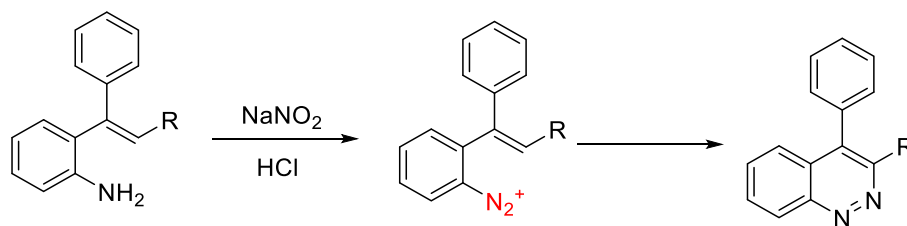


Figure 1.21 : Schéma de synthèse de la Cinnoline.

Les cations diazonium étant de très bons groupements partants, ils peuvent également être mis en jeu dans diverses réactions de substitution nucléophile comme la réaction de Sandmeyer⁶⁷ (Figure 1.22 a), la réaction de Gomberg-Bachmann⁶⁸ (Figure 1.22 b), la réaction de Schiemann⁶² (Figure 1.22 c), ou encore la réaction de Meerwein⁶⁹ (Figure 1.22 d).

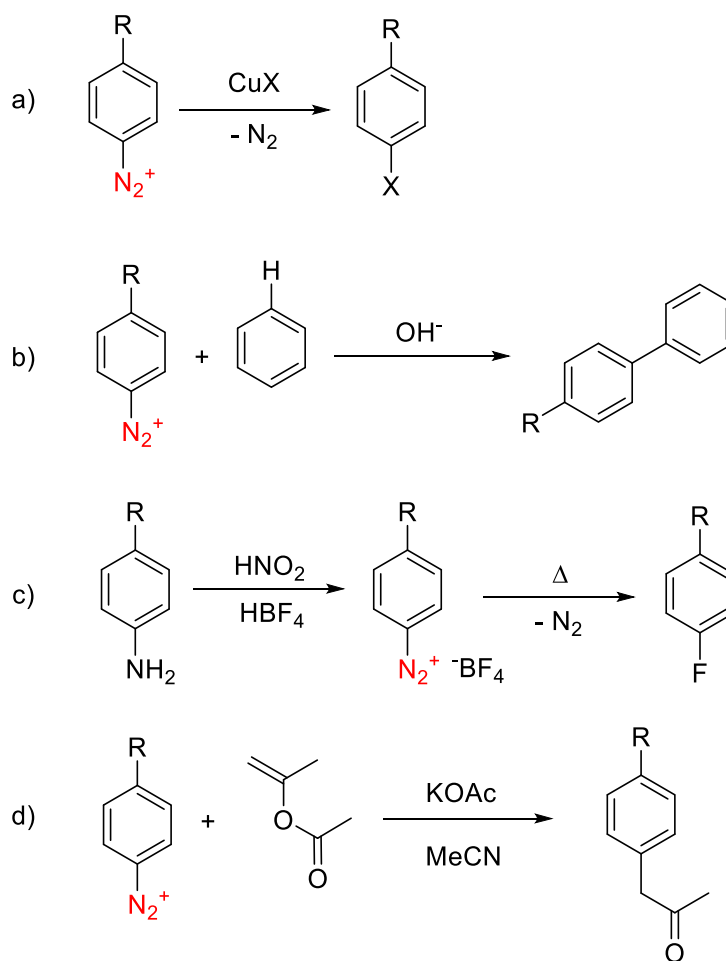


Figure 1.22 : Réactions faisant intervenir un cation aryldiazonium.

2.1. Synthèse des sels d'aryldiazonium

La synthèse de ces sels est généralement obtenue en faisant réagir une amine primaire aromatique (aniline ou dérivé) avec une source de nitrites en milieu organique ou aqueux.

En milieu aqueux, le nitrite de sodium en milieu acide fort est généralement utilisé (Figure 1.23).⁷⁰⁻⁷¹ Le choix de l'acide est important car il détermine la nature du contre-anion du sel obtenu. Les acides tétrafluoroborique et hexafluorophosphorique sont les plus utilisés car les ions PF_6^- et BF_4^- conduisent à une bonne stabilité du sel formé. A l'inverse, les contre-ions Cl^- et ClO_4^- sont à proscrire en raison de l'instabilité du sel obtenu.

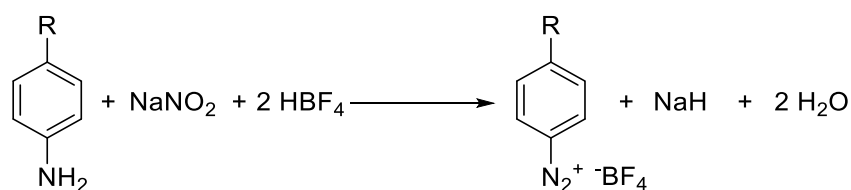


Figure 1.23 : Formation du sel de diazonium en milieu aqueux.

Au-delà du fait d'apporter un contre-anion, la présence d'acide favorise fortement la formation de l'ion nitrosonium (Figure 1.24 a) qui a pour effet d'augmenter la cinétique de la réaction (Figure 1.24 b).

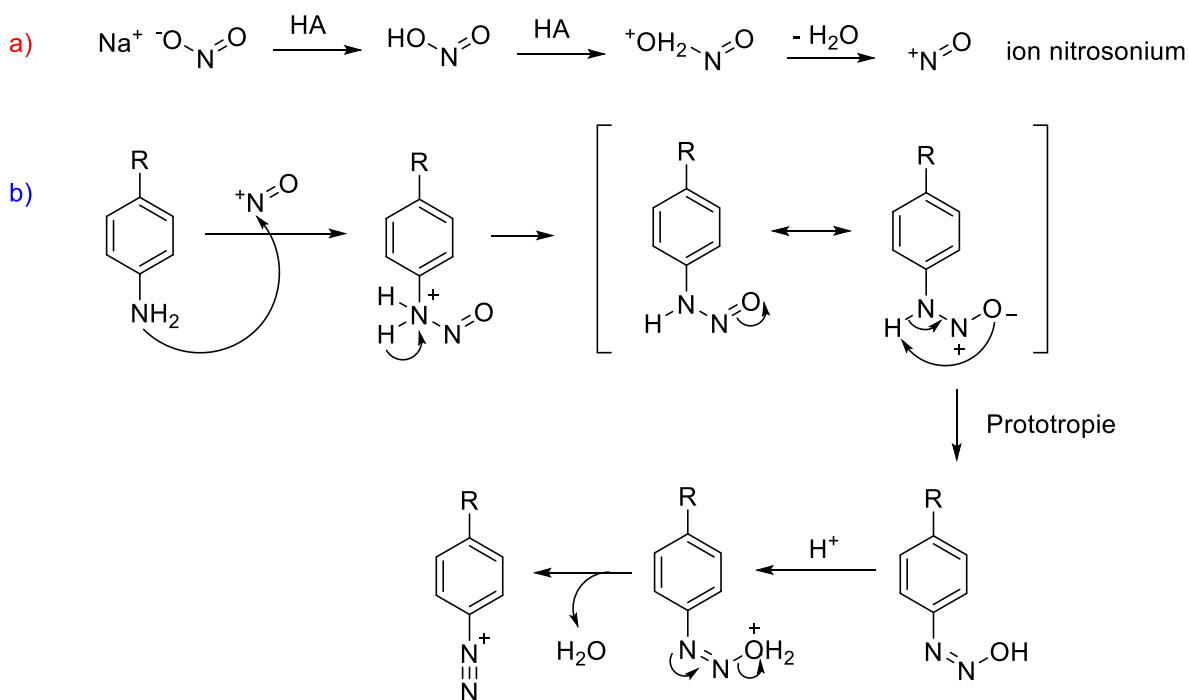


Figure 1.24 : Formation de l'ion nitrosonium a) et formation de l'ion aryldiazonium b).

En milieu organique, le sel de diazonium est formé à l'aide de nitrosyles, sous forme d'halogénure de nitrosyles,⁷² ou de nitrites d'alkyles comme le tert-butyl nitrite (Figure 1.25).⁷³ Le contre-anion BF_4^- est généralement apporté par du trifluorure de bore diéthyl étherate.

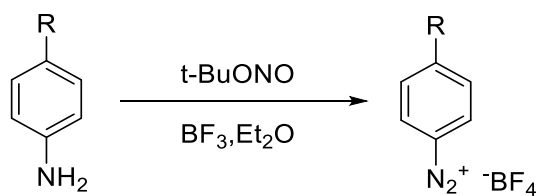


Figure 1.25 : Formation de l'ion aryldiazonium en milieu organique.

2.2. La dédiazotation

Comme nous avons pu le décrire précédemment, le groupement diazonium est fortement électroattracteur, ce qui fait de lui un très bon groupement partant. Le processus de dédiazotation qui consiste en la perte d'une molécule de N_2 est donc thermodynamiquement favorisé.

Cette dédiazotation peut se produire suivant deux mécanismes, l'un est hétérolytique et engendre la formation d'un cation aryle (Figure 1.26 a), l'autre est homolytique et engendre un

radical aryle (Figure 1.26 b).⁶⁴ La force motrice de ces deux mécanismes est dans les deux cas la libération d'une molécule de diazote. De ce fait, il peut y avoir compétition au niveau de ces mécanismes et il est parfois difficile de savoir lequel d'entre eux gouverne le processus de dédiazotation.⁷⁴

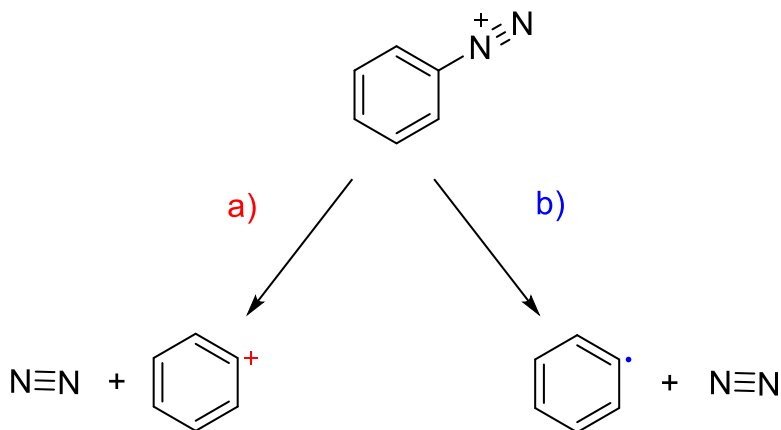


Figure 1.26 : Dédiazotation a) hétérolytique et b) homolytique d'un motif aryldiazonium.

Plusieurs méthodes permettant d'effectuer cette dédiazotation ont été reportées dans la littérature :

- la réduction du cation aryldiazonium à une électrode polarisée ;⁷⁵⁻⁷⁷
- la réduction du cation aryldiazonium à l'aide d'un réducteur chimique comme NaBH_4 ou H_3PO_2 ;⁷⁸⁻⁷⁹
- l'irradiation UV d'un complexe de transfert de charge résultant d'un couplage entre le sel de diazonium et un arène riche en électrons ;⁸⁰⁻⁸¹
- l'utilisation d'un anion comme l'iodure, afin de réaliser un transfert d'électron permettant la dédiazotation (Figure 1.27).^{74, 82}

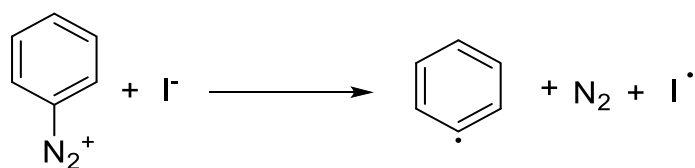


Figure 1.27 : Formation d'un radical aryle par transfert d'électron entre un sel d'aryldiazonium et un anion iodure.

Cette capacité à générer un radical aryle par perte d'une molécule de diazote fait des sels de diazonium des précurseurs de choix pour la modification de surface.

3. La modification de surface par réduction de sels d'aryldiazonium

Lors d'une étude, en 1958, Elofson⁷⁵ découvre la première réaction d'électro greffage découlant de la réduction d'un sel de diazonium en milieu aqueux sur une électrode de mercure. Lors de cette étude, deux vagues sont observées. La première est attribuée à un processus mono-électronique et la seconde à un processus impliquant quatre électrons et conduisant à la formation de phénylhydrazine. L'auteur a également constaté la formation de chlorure de phénylmercure et de diphénylmercure, qu'il attribue au couplage des radicaux aryles formés avec le mercure.

En 1980, Parker et ses collaborateurs reportent pour la première fois l'observation d'une couche passivante lors de la réduction de sels d'aryldiazonium sur une électrode métallique.⁸³ Ils concluent de cette étude que les radicaux aryles générés durant la réduction des cations diazonium conduisent à une passivation de l'électrode, sans pour autant comprendre ce qui induit ce blocage. Ce n'est que dans les années 90 que l'équipe de Pinson propose que la réduction de cation aryldiazonium conduit à la formation d'une couche passivante résultant d'une réaction entre les radicaux aryles produits et une surface carbonée.^{77, 84}

Depuis la publication de cet article, la technique de greffage a été reprise de nombreuses fois et différentes méthodes ont été exploitées afin d'immobiliser la couche organique sur la surface.

3.1. Les différentes méthodes permettant le greffage de sels de diazonium

3.1.1. Greffage électro-induit

Cette méthode consiste à produire le radical aryle par électro-réduction du cation aryldiazonium. La réduction peut être effectuée par à potentiel constant, mais est généralement effectuée par voltampérométrie cyclique dans une solution aprotique (Figure 1.28).^{47, 84-85} On observe classiquement une large vague de réduction proche de 0 V⁷¹ correspondant à la réduction du cation aryldiazonium en radical aryle, puis lors des cycles suivants, on constate une disparition du signal dû à la passivation de l'électrode par la couche organique greffée.

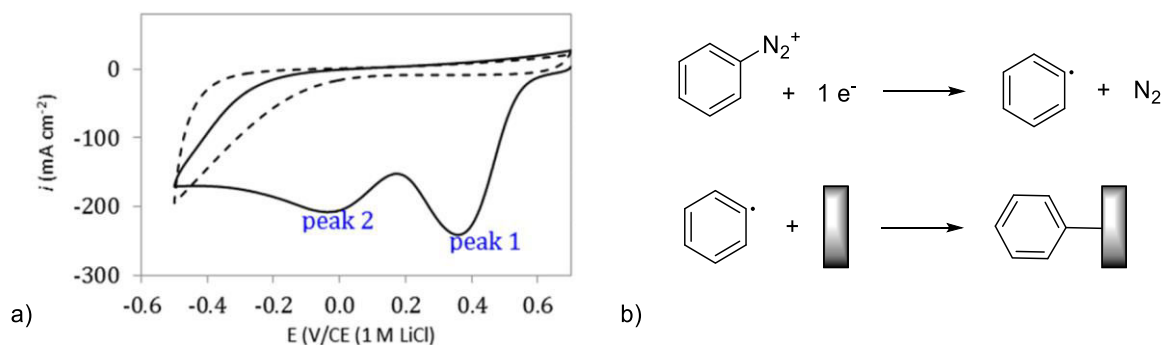


Figure 1.28 : Voltampérométrie cyclique typique de la réduction d'un cation aryldiazonium a), mécanisme de greffage b) (repris de la référence 89).

Lors de cette voltampérométrie cyclique de greffage, il est souvent rapporté dans la littérature, l'observation de deux vagues de réduction comme le montre le voltampérogramme de la figure ci-dessus. Plusieurs interprétations ont été proposées sur l'origine de ce pic secondaire.

Tout d'abord, Pinson et Andrieux ont montré qu'à des vitesses de balayage élevées, le radical aryle peut à son tour être réduit en anion aryle.⁸⁶ Cette réduction serait traduite par la présence d'un faible pic de réduction à un potentiel inférieur à celui de la réduction du cation diazonium. Cependant, l'observation du second pic à de plus faible vitesse de balayage, n'est pas en accord avec cette proposition. Cline et son équipe ont également étudié minutieusement l'origine de ce second pic pour des greffages réalisés sur surface carbonée.⁸⁷ Ils ont proposé que ce second pic soit dû à la présence de sites d'adsorption et/ou de greffage différents. Ainsi, le premier pic correspondrait au greffage sur un type précis de sites et le second au greffage sur un type de sites différents. Cette proposition a été complétée par celle de Benedetto et de ses collègues, qui, après une étude du greffage de sels de diazonium sur substrat d'or, ont attribué la présence de ce second pic à l'existence de plusieurs sites cristallins sur le substrat.⁸⁸ Plus récemment, l'équipe de Downard a cherché à compléter la proposition faite par Cline en apportant de nouvelles données.⁸⁹ L'électrogreffage au premier pic, puis au second, ainsi que les films organiques formés ont été finement étudiés. Les auteurs suggèrent que dans les conditions de greffage couramment utilisées, la réduction du cation aryldiazonium catalysée par une interaction avec la surface de l'électrode serait à l'origine d'un premier pic et que le second pic correspondrait à la réduction puis à un greffage sur le substrat. Cette proposition est en contradiction avec les précédentes puisqu'elle suggère que le premier pic ne correspond pas à la réduction du cation diazonium accompagnée d'un greffage sur le substrat, mais que seul le second pic y correspond. Cependant, au vu des résultats expérimentaux apportés, cette proposition semble être aujourd'hui la plus plausible.

3.1.2. Greffage spontané

❖ Utilisation d'un substrat réducteur

La réduction des sels de diazonium est aisée du fait du faible potentiel à appliquer (proche de 0 V).⁷¹ Ils peuvent, dans le cas où le substrat possède des capacités réductrices, être spontanément réduit en radicaux aryles. Cette technique est traditionnellement mise en œuvre par simple trempage du substrat dans une solution de sels de diazonium (Figure 1.29).

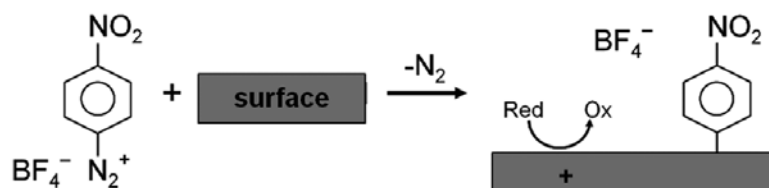


Figure 1.29 : Greffage spontané à l'aide d'un substrat réducteur (repris de la référence 71).

Dans le but d'étudier ce greffage spontané, des substrats carbonés et métalliques ont été immergés dans une solution d'ions 4-nitrobenzènediazonium.^{48, 90} Il en a résulté la formation spontanée d'une couche d'aryles sur les différentes surfaces. La caractérisation de ces couches par électrochimie, XPS et AFM, montrent qu'elles possèdent les mêmes caractéristiques que les films greffés électrochimiquement, mais qu'elles tendent à être plus fines et à se former beaucoup plus lentement.⁹¹

❖ Utilisation d'un agent réducteur

Dans le cas où le substrat n'est pas assez réducteur pour réaliser la réduction du cation diazonium, il est possible d'utiliser des agents chimiques afin de produire les radicaux aryles. Parmi les réducteurs utilisés, on peut citer l'acide hypophosphorique (H₃PO₂) qui a permis la fonctionnalisations de surface de poudre de carbone,⁹²⁻⁹⁴ de polymères, et de composés inorganiques comme les surfaces de verre.⁹⁵ La poudre de fer a également été utilisée pour la modification de surface de verre ou de Téflon[®], ainsi que l'acide ascorbique pour modifier des surfaces d'or.⁹⁶

❖ Utilisation de la photochimie

Moins classique, on peut noter aussi l'utilisation de la photochimie. Elle consiste en un transfert de charge photo-induit entre un composé donneur d'électron et le sel de diazonium (Figure 1.30).⁹⁷ Ce transfert de charge engendre la production du radical aryle et donc la modification du substrat. Cette méthode a permis la formation de films organiques sur de nombreux substrats métalliques⁸⁰⁻⁸¹ ainsi que sur des surfaces d'ITO.⁹⁸⁻⁹⁹

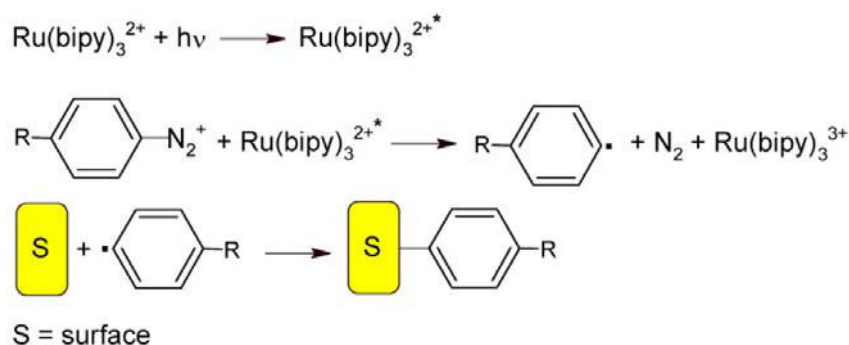


Figure 1.30 : Modification d'une surface par réduction photo-induite d'un cation diazonium (repris de la référence 80).

3.2. Les différents substrats utilisés

Les surfaces de carbone vitreux ont été les premières à être fonctionnalisées par réduction de précurseurs diazonium.⁴⁷ Mais depuis, de nombreux autres types de matériaux, qu'ils soient conducteurs ou non, ont été fonctionnalisés.

La littérature rapporte la modification de différentes formes de substrats carbonés (Figure 1.31) comme : HOPG¹⁰⁰⁻¹⁰¹ (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) ; graphène¹⁰²⁻¹⁰³ ; nano ruban de graphène¹⁰⁴ ; PPF (Pyrolyzed Photoresist Film)¹⁰⁵ ; plaque de carbone vitreux^{47, 106} ; sphère¹⁰⁷, fibre⁸⁴, et nano fibre de carbone¹⁰⁸ ; poudre de carbone¹⁰⁹⁻¹¹¹ ; nanotubes de carbone¹¹²⁻¹¹³ ; diamants¹¹⁴⁻¹¹⁵, nanofils de diamant¹¹⁶. Ces substrats carbonés sont parfaitement adaptés à la modification par réduction de précurseurs aryldiazonium puisqu'ils permettent l'établissement d'une liaison covalente C-C (350 kJ.mol⁻¹) entre le substrat et le film organique greffé. Cependant certains de ces matériaux comme le HOPG, le graphène et les nanotubes, sont difficiles à fonctionnaliser. En effet, là où des surfaces de carbone vitreux permettent l'obtention de taux de recouvrement d'environ 2 x 10⁻⁹ mol.cm⁻²¹⁰⁶, ces substrats ne permettent pas d'atteindre des taux de recouvrement similaires. Cette différence est expliquée par la présence de plans peu réactifs sur les surfaces d'HOPG,¹⁰⁰ et une fonctionnalisation principalement localisée sur les bords des plans de graphène¹¹⁷ et sur le bout des nanotubes de carbone.

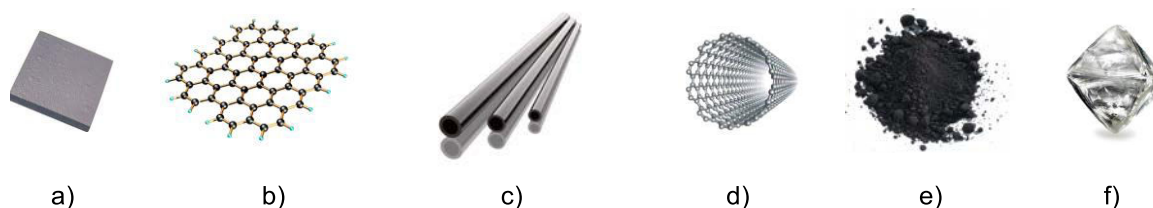


Figure 1.31 : Différentes formes de substrats carbonés : a) HOPG ; b) Graphène ; c) Carbone vitreux ; d) Nanotube de carbone ; e) Poudre de carbone ; f) Diamants.

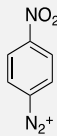
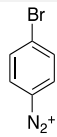
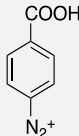
La réduction de précurseurs diazonium a également permis la modification de surfaces de silicium,¹¹⁸⁻¹¹⁹ de nanoparticules et surfaces métalliques,^{49, 85, 120-121} mais aussi la fonctionnalisation de surfaces d'ITO (Indium Tin Oxide),¹²² de SnO₂,¹²³ et de TiO₂.¹²⁴

Par ailleurs, certains matériaux non conducteurs comme des polymères,⁹⁵ du Téflon[®],¹²⁵ et des substrats inorganiques comme le verre⁹⁵ ont également pu être modifiés.

3.3. Les différents précurseurs diazonium utilisés

De nombreux sels de diazonium ont été immobilisés afin de réaliser des couches à propriétés avancées permettant de répondre à différents besoins. Ainsi on peut classer ces sels dans différentes catégories :

- certains sels possédant des fonctions caractéristiques comme un halogène (b,g) ou une fonction nitrée (a), sont utilisés comme sonde dans à des fins purement fondamentales pour mieux comprendre l'immobilisation et la croissance des couches organiques sur le substrat ;
- d'autres sels sont utilisés pour leurs fonctions chimiquement actives. C'est le cas du sel de 4-carboxybenzènediazonium^c qui permet l'immobilisation de nombreux motifs d'intérêts, et du sel de 4-aminobenzènediazonium (i) qui permet l'immobilisation de biomolécules ;
- pour finir, certains sels sont utilisés dans un but purement applicatif. C'est le cas du sel de 4-trifluorobenzènediazonium (f) qui grâce à ses 3 atomes de fluor, permet d'accroître l'hydrophobicité du substrat sur lequel il est greffé.

	Sels de diazonium	Noms	Références
a		4-nitrobenzènediazonium	47-48, 71, 78, 84, 86, 106, 112, 126-141
b		4-bromobenzènediazonium	71, 112, 128, 137-138, 140-145
c		4-carboxybenzènediazonium	128, 146

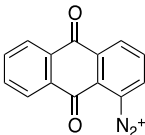
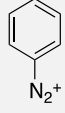
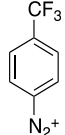
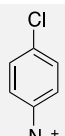
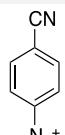
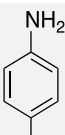
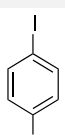
d		9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracène-1-diazonium	73, 85, 121, 128, 136, 147-148
e		benzenediazonium	86, 128, 130, 148-149
f		4-trifluorobenzènediazonium	71, 121, 130, 138, 146
g		4-chlorobenzènediazonium	71, 78, 112, 137-138, 150
h		4-cyanobenzènediazonium	128
i		4-aminobenzènediazonium	84, 151-152
j		4-iodobenzènediazonium	85, 121, 153

Tableau 1.1 : Liste des précurseurs diazonium couramment rencontrés dans la littérature pour caractériser les films organiques greffés.

Parmi ces sels, le 4-nitrobenzènediazonium a été majoritairement étudié. En effet, la fonction nitro est électroactive, elle permet de caractériser aisément la couche formée sur l'électrode en observant la vague de réduction de la fonction nitro à environ -0.4 V ¹²⁹ (Figure 1.32 a). Cette fonction possède également des signaux infra rouge à 1358 et 1537 cm^{-1} correspondant aux élongations symétrique et asymétrique de la liaison N-O, et un signal XPS¹⁵⁴ à 406 eV caractéristique du degré d'oxydation +III de l'azote, qui permettent une étude détaillée du film organique par spectroscopie (Figure 1.32 b et c). Ces atouts font de ce précurseur le motif de choix pour l'étude de la modification de surface par réduction de sels de diazonium.

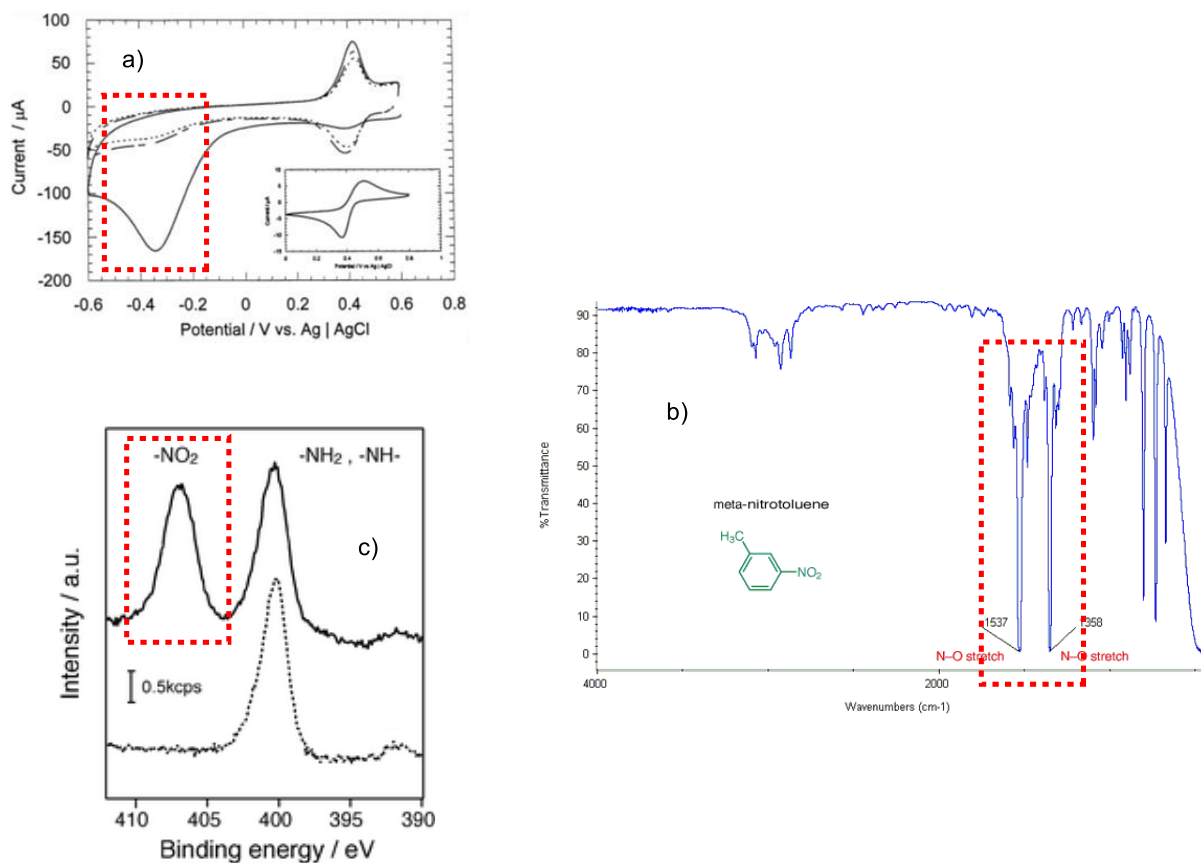


Figure 1.32 : Signaux caractéristiques de la fonction nitro en a) voltampérométrie cyclique d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitrophényles, b) spectroscopie infra-rouge d'une molécule de 3-nitrotoluène, et c) spectroscopie XPS d'une surface carbonée modifiée par des motifs nitrophényles.

3.4. Des films organiques robustes

L'un des avantages majeurs de cette méthode de fonctionnalisation est de générer une liaison chimique robuste entre le substrat (carbone, métal, semi-conducteur, oxydes) et le film organique, ce qui assure une très bonne stabilité aux films organiques greffés.

Lors de l'étude d'une surface carbonée modifiée par un film organique, Pinson et son équipe ont constaté qu'il est extrêmement difficile de retirer le film greffé.¹²⁸ Ils reportent qu'après de nombreux rinçages sous ultrasons dans différents solvants (acétonitrile, dichlorométhane, acétone,...) la réponse électrochimique est inchangée. Les auteurs reportent également une stabilité du film après une exposition de six mois à des conditions ambiantes de laboratoire, et ajoutent que seule l'utilisation d'un papier abrasif permet de nettoyer efficacement la surface.

Afin d'avoir un aperçu de l'utilité des carbones modifiés pour leurs applications dans des conditions impliquant des températures élevées, la stabilité thermique des couches greffées a

été étudiée à l'aide d'une analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (Figure 1.33).¹⁵⁵ L'étude a révélé une stabilité des films de 4-nitrophényle jusqu'à des températures de 200 °C, puis une dégradation dès lors que le film est soumis à une température supérieure.

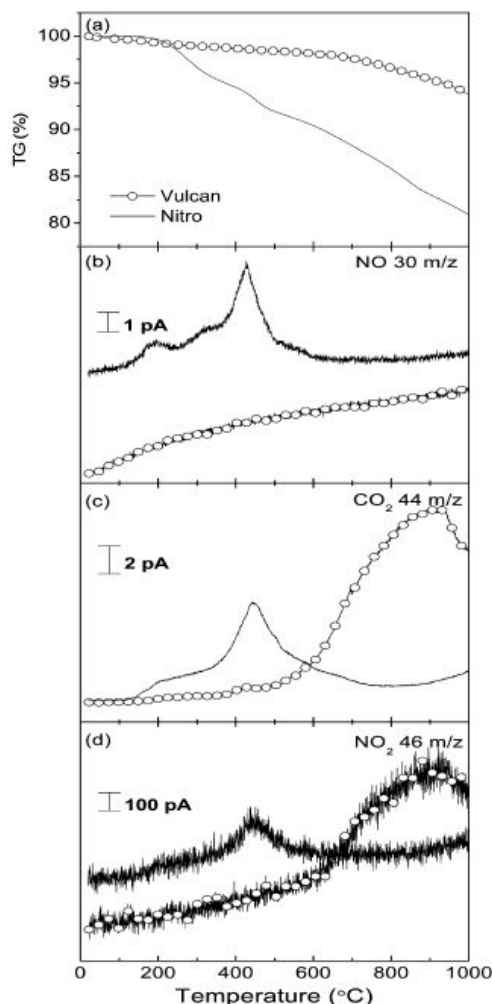


Figure 1.33 : ATG et ATG-MS, de 25 à 1000 °C, d'une surface de carbone native (Vulcan) et modifiée par des motifs 4-nitrophényles (repris de la référence 155).

La stabilité électrochimique des couches organiques a également été mise à l'épreuve. D'Amours et Bélanger ont étudié la stabilité de films greffés lorsqu'ils sont soumis à une gamme de potentiels négatifs et positifs couvrant environ 4 V.¹⁵⁶ Les mesures d'impédance électrochimiques et XPS ont montré que les films organiques de 4-nitrophényle peuvent être utilisés dans une fenêtre de potentiel allant de +2.4 à -2.6 V(vs. Ag/AgCl) sans que le film ne subisse une altération majeure (Figure 1.34). Ceci contraste avec la stabilité des monocouches auto-assemblées sur substrat d'or qui peuvent être désorbées lors d'une oxydation ou une réduction électrochimique.¹⁵⁷

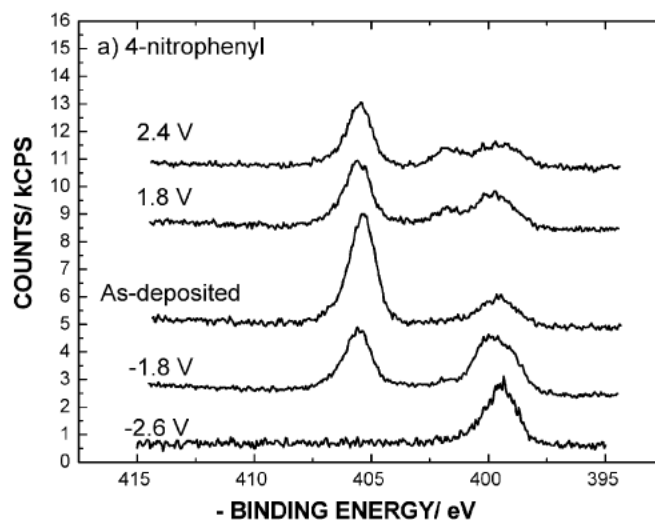


Figure 1.34 : Spectres XPS N1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs 4-nitrophényles ayant subi des polarisations variées après modification (repris de la référence 156).

L'ensemble de ces tests, qu'ils soient thermiques, électrochimiques, ou temporels, démontrent la stabilité des films organiques et donc la présence de liaisons fortes avec le substrat.

3.5. Formation de multicouches

L'efficacité de cette méthode de greffage repose sur la forte réactivité des radicaux aryles produits à l'interface substrat/solution. Cependant, cette réactivité conduit systématiquement à la génération de couches polyaryles non structurées ayant une épaisseur comprise entre 1 et 50 nm.

❖ *Un mécanisme radicalaire*

Afin d'expliquer cette croissance entropique, un premier mécanisme a été proposé dans la littérature (Figure 1.35).¹⁴⁰ Il consiste en la réduction mono-électronique d'un précurseur diazonium produisant un radical aryle. Ce radical réagit avec le substrat pour former une liaison covalente. La forte réactivité des radicaux autorise ensuite une réaction sur des motifs immobilisés pour former une structure biphényle d'épaisseur importante.

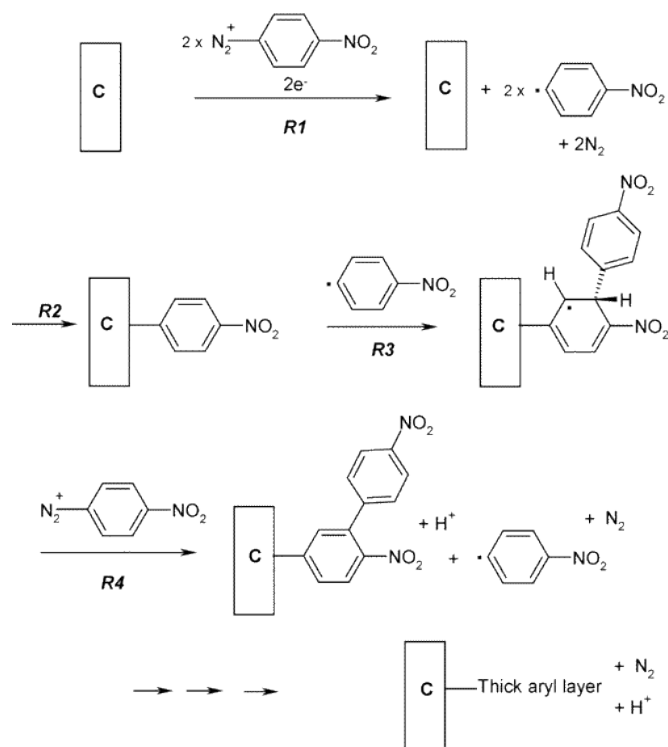


Figure 1.35 : Mécanisme de formation de la multicouche par attaque radicalaire (repris de la référence 140).

❖ *Un mécanisme par attaque du cation diazonium*

Suite à une étude XPS de surfaces carbonées modifiées par des motifs 4-nitrophényles (Figure 1.36), Bélanger et son équipe reportent l'observation d'un signal situé à 400 eV qu'ils attribuent à la présence de lien -N=N- situés à l'interface film organique/substrat.¹²⁹

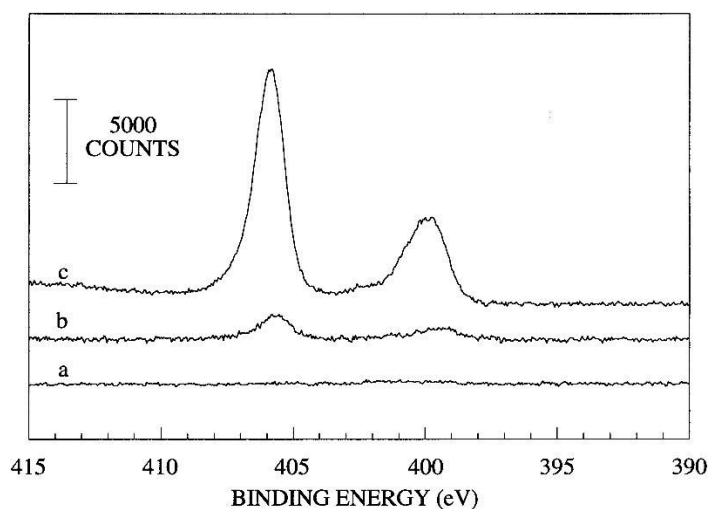


Figure 1.36 : Spectre XPS N1s d'une surface carbonée modifiée par des motifs 4-nitrophényles (repris de la référence 129).

Par la suite, ce pic a également été observé lors d'études réalisées sur des substrats modifiés de cuivre¹⁵⁸ et de platine.¹⁵⁹ En 2007, Pinson et son équipe prouve l'existence de ces

liens azoïques à l'aide d'une expérience TOF-SIMS indiquant clairement la présence de fragments tels que Ar-N=N et Ar-N=N-Ar.¹⁶⁰ Suite à cette étude, un second mécanisme de greffage a été proposé (Figure 1.37). Il consiste en l'attaque d'un cation aryldiazonium sur la surface ou sur des motifs déjà immobilisés, produisant ainsi une formation poly-aryle incorporant des ponts azoïques.

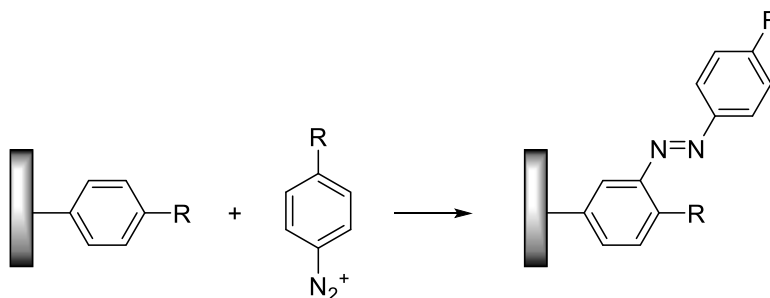


Figure 1.37 : Mécanisme de formation de la multicouche par attaque directe du cation diazonium.

Les films organiques étant désorganisés et leur croissance difficilement contrôlable, il est encore difficile de localiser avec précision les structures azoïques.

❖ *Un mécanisme cationique*

Un troisième mécanisme impliquant la dédiazotation hétérolytique du cation diazonium en cation aryle a été proposé récemment.¹⁶¹ Les auteurs ont réalisé des greffages en modulant l'exposition à la lumière, la température, ainsi que le pH de la solution de greffage. Ils ont, dans un premier temps, constaté un greffage moins important lorsque celui-ci est réalisé en absence de lumière. En s'appuyant sur la décomposition photochimique du sel de diazonium en cation aryle rapporté dans la littérature,¹⁶² ils ont proposé qu'un mécanisme de type cationique joue un rôle dans la croissance de la couche. Dans l'idée de confirmer cette hypothèse, l'impact du pH sur le greffage a été étudié. Les auteurs ont constaté que plus le pH est élevé, moins le greffage est important. Les sels de diazonium étant reconnus comme étant plus stables dans les solutions acides,¹⁶³ cette donnée plaide pour un mécanisme de type cationique résultant de la dédiazotation hétérolytique du cation diazonium. Pour finir, les auteurs ont cherché à prendre toutes les précautions nécessaires afin d'éviter la décomposition du cation diazonium, malgré tout, un greffage a toujours été observé. Cette information indique que l'implication de ce mécanisme cationique dans le greffage n'est que partielle.

Ce mécanisme de greffage par voie cationique a été décrit comme suit :

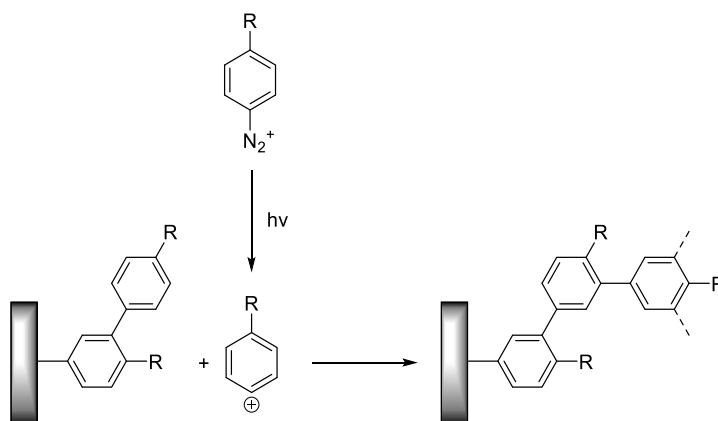


Figure 1.38 : Mécanisme de formation de la multicouche par dédiazotation hétérolytique du cation diazonium.

Au vue de ces mécanismes, il apparaît difficile de produire des formations multicouches chimiquement homogènes puisque différents types d'attaque sont en compétition pendant le greffage (Figure 1.39).

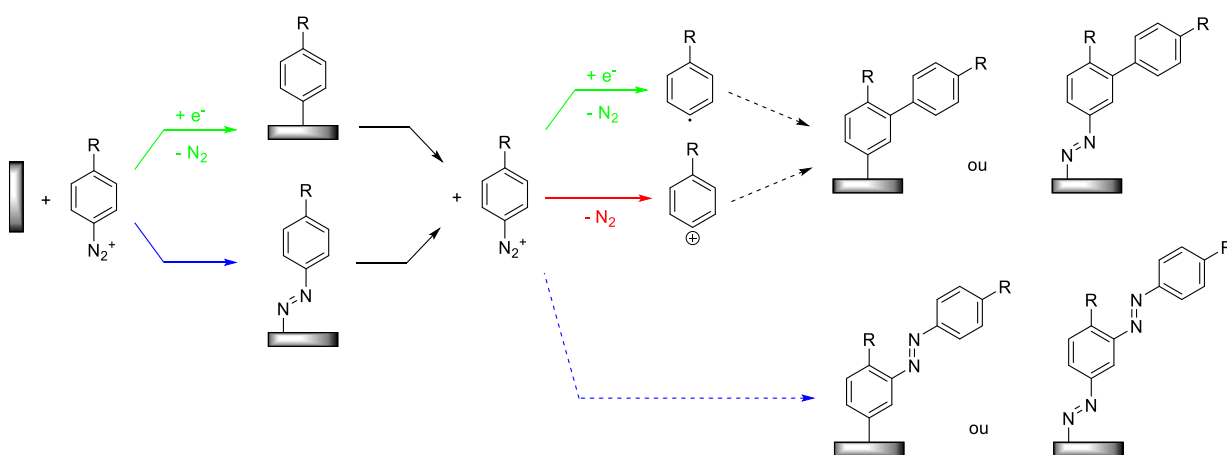


Figure 1.39 : Mécanisme global de formation de la multicouche.

3.6. La post-fonctionnalisation

La synthèse et l'isolement des sels de diazonium comportant des fonctions d'intérêts sont parfois difficiles, voire non réalisables, ce qui interdit l'utilisation de la technique pour le greffage. Afin de permettre l'immobilisation de ces motifs, une stratégie d'immobilisation en plusieurs étapes est couramment utilisée.

La première étape consiste à immobiliser une couche organique fonctionnelle (●) permettant, lors de la seconde étape, l'immobilisation du motif d'intérêt (●) sur le substrat via un couplage chimique.

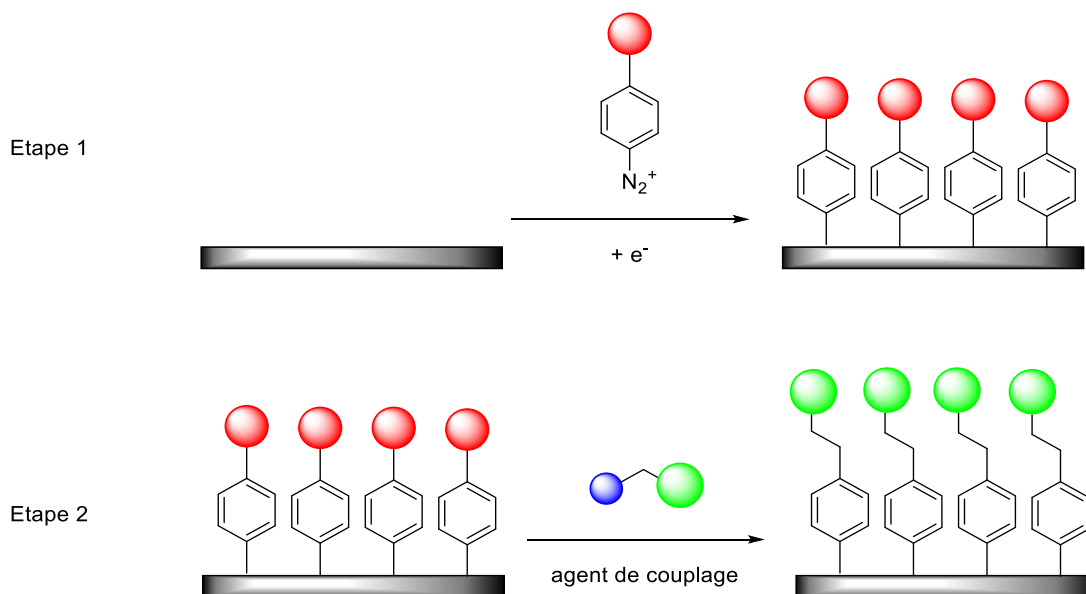


Figure 1.40 : Schématisation d'une post-fonctionnalisation.

❖ *Le couplage peptidique*

Différentes réactions de couplage peuvent être mises en œuvre pour réaliser la seconde étape. La plus communément rencontrée est une réaction de couplage peptidique entre une fonction amine et un groupement carboxylique (Figure 1.41).¹⁶⁴ Cette technique flexible permet l'immobilisation de nombreux motifs puisqu'il est possible, selon la stratégie privilégiée, de réaliser une couche d'accroche possédant la fonction amine ou la fonction carboxylique.

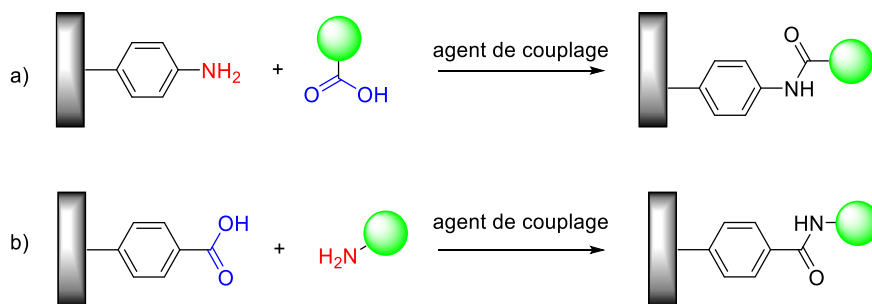


Figure 1.41 : Post-fonctionnalisation via un couplage peptidique.

Afin de favoriser la réaction, le groupement carboxylique est souvent transformé en chlorure d'acide.¹⁶⁵ Ainsi, dans le but d'étudier des propriétés de médiation redox, des films organiques composés de motifs ferrocène ont été réalisés sur des surfaces carbonées via cette méthode (Figure 1.42). Les auteurs rapportent l'obtention de taux de recouvrement allant de 5×10^{-10} à 2×10^{-9} mol.cm⁻², supérieur à la valeur théorique d'une monocouche. Ils expliquent cette différence par une rugosité importante de l'électrode qui contribue à l'augmentation de la surface spécifique par rapport à la surface géométrique.

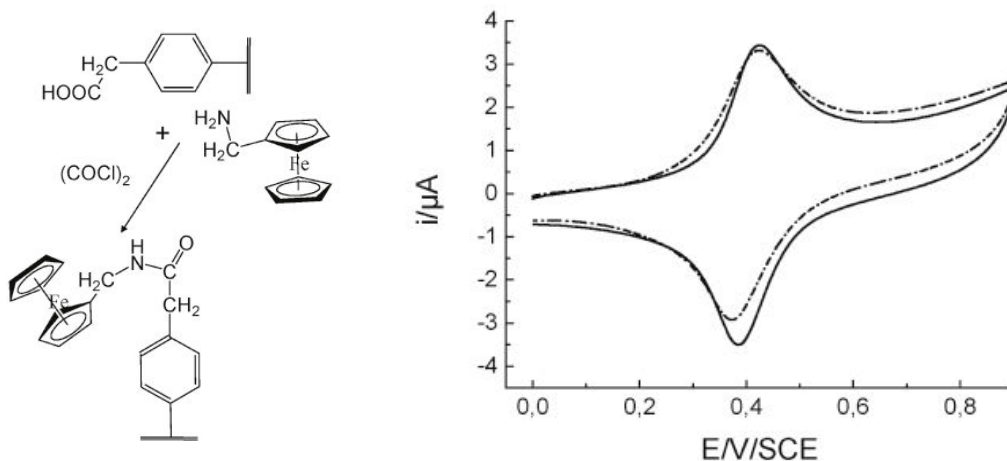


Figure 1.42 : Immobilisation de motifs ferrocène sur un substrat carboné via post-fonctionnalisation par couplage peptidique (repris de la référence 165).

❖ La réaction de Michael

Il est également possible d'effectuer cette étape à l'aide d'une réaction de Michael (Figure 1.43). Le motif catéchol se prête tout particulièrement à ce type de couplage. Les deux fonctions cétone générées pendant l'oxydation du motif permettent l'attaque d'une molécule d'intérêt possédant une fonction amine. Cougnon et al. ont pu, via cette méthode, immobiliser des motifs ferrocène sur une surface carbonée.¹⁶⁶ Le taux de recouvrement obtenu est certes, fortement inférieur à ceux observés avec les autres méthodes de post-fonctionnalisation, mais l'étude a néanmoins permis de prouver le concept.

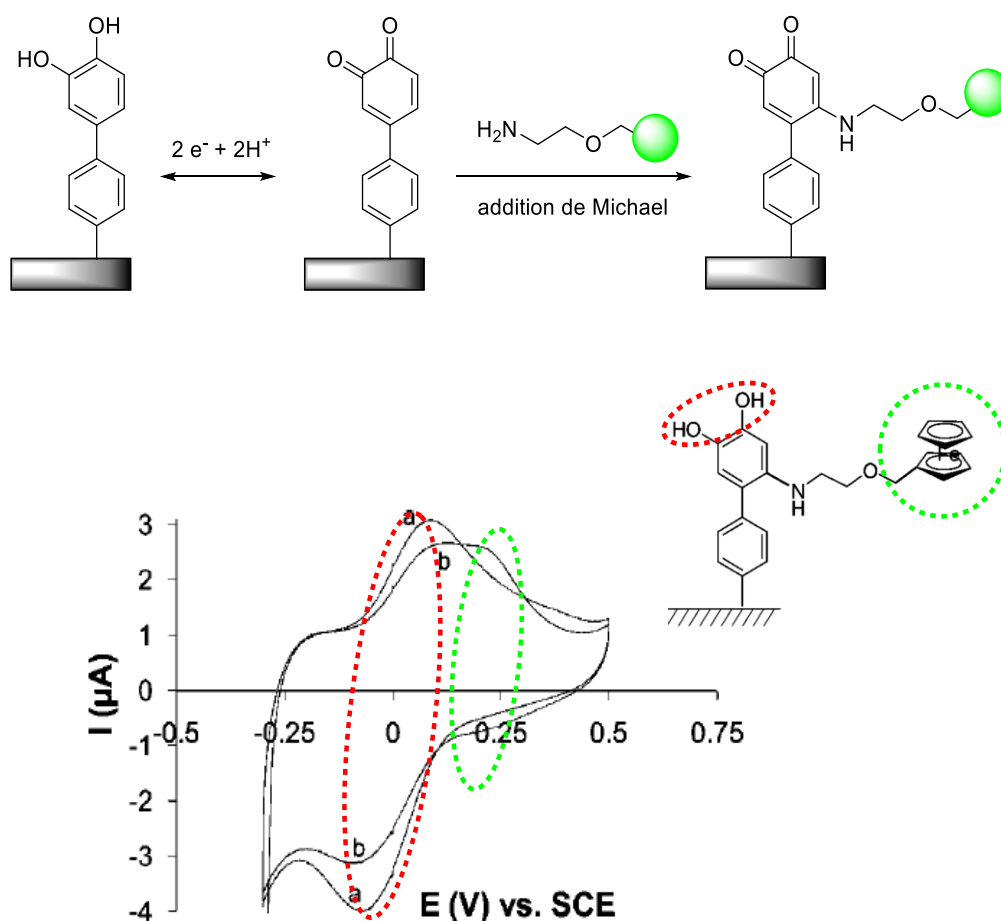


Figure 1.43 : Immobilisation de motifs ferrocène sur substrat carboné via post-fonctionnalisation par addition de Michael (repris de la référence 166).

❖ *La click chemistry*

Une réaction de « click chemistry » entre une fonction azoture et un alcyne peut également être mise à profit (Figure 1.44).¹⁶⁷ Comme pour le couplage peptidique, il est possible d'immobiliser sur la surface, soit l'alcyne vrai,¹⁶⁸ soit la fonction azoture.¹⁶⁹ Ainsi, des motifs ferrocène ont été immobilisés sur des substrats carbonés. Les réponses électrochimiques obtenues ont permis d'observer des taux de recouvrement de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, attestant de la bonne réalisation du couplage.

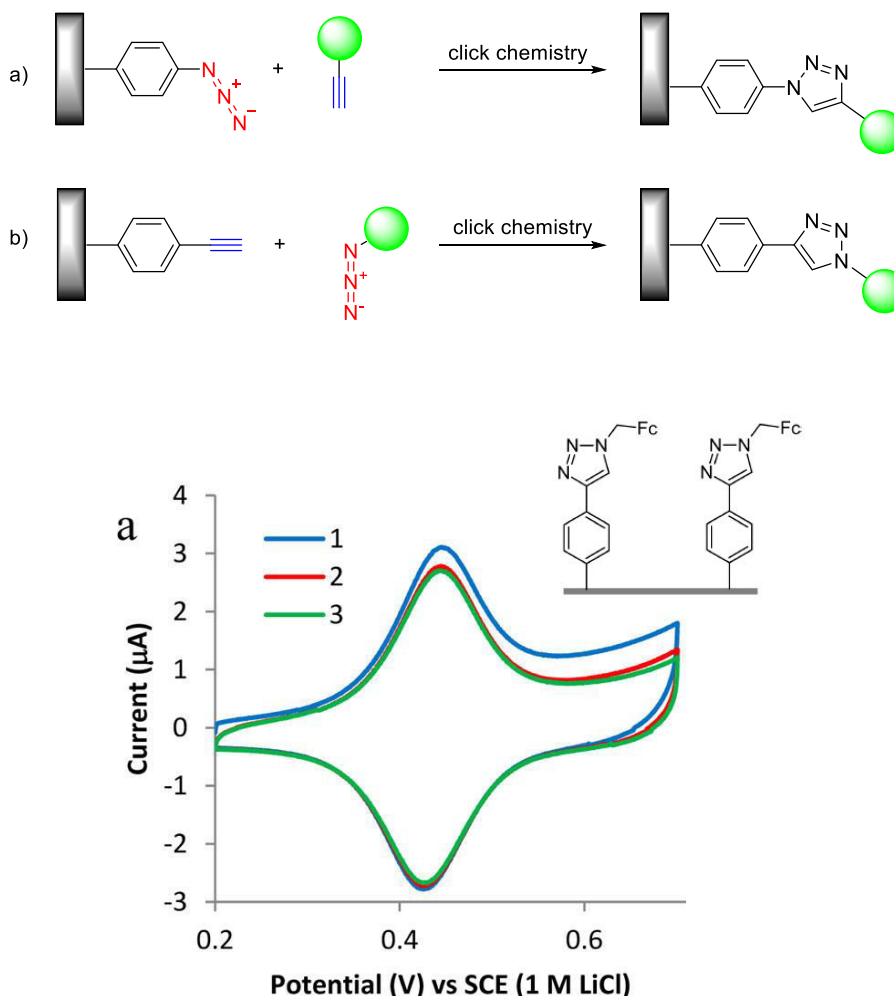


Figure 1.44 : Immobilisation de motifs ferrocène sur substrat carboné via post-fonctionnalisation par click chemistry (repris de la référence 167).

Pour résumer, cette approche en deux étapes permet d'immobiliser un grand nombre de motifs d'intérêt dont le sel de diazonium est instable voire non isolable. Elle permet d'étendre à de nombreux domaines d'application la fonctionnalisation de surface par réduction de précurseurs aryldiazonium.

Malgré tous ces développements, la post-fonctionnalisation, comme le greffage direct, pâtissent d'un manque de contrôle lors de leur réalisation et ne permettent pas l'obtention de couches organisées et d'épaisseurs contrôlées. Ceci est un frein dans de nombreuses applications. En effet, ce sont souvent les interactions avec le substrat et l'organisation des molécules au sein du matériau qui gouvernent l'expression de ses propriétés (transfert électronique, luminescence, réactivité chimique). L'obtention d'une monocouche est donc nécessaire afin de parvenir à l'obtention de couches fonctionnelles maîtrisées.

4. Stratégies de contrôle du greffage

Afin de rendre la méthode de greffage compatible avec des applications nécessitant des formations de type monocouche, structurellement mieux définies, différentes équipes ont fait évoluer cette méthode en y intégrant une stratégie de contrôle de la croissance du film.

4.1. Contrôle de la charge échangée

La structure et l'épaisseur des couches greffées en fonction des paramètres électrochimiques utilisés pour la modification ont été étudiées.¹⁷⁰⁻¹⁷¹ Il a été rapporté dans la littérature que les films multicouches sont obtenus dès lors que la charge électrochimique dépasse une valeur critique Q^* .¹⁷⁰ En limitant la charge à une valeur Q' , inférieure à Q^* , il est possible d'obtenir des films organiques de l'ordre de la monocouche. La génération en faible concentration des radicaux entraîne un greffage limité et permet l'obtention d'une couche organique dense.¹⁷¹

4.2. Contrôle par clivage de polymère

Cette méthode est la première « vrai » stratégie reportée pour obtenir des monocouches par réduction de précurseurs diazonium, elle vise à exploiter le clivage de la liaison disulfure dès lors qu'elle est soumise à un potentiel de réduction.¹⁷²

Deux étapes sont nécessaires à la mise en œuvre de cette approche. La première consiste à immobiliser sur le substrat un précurseur diazonium possédant un pont disulfure. Les radicaux formés pendant la réduction du cation diazonium étant extrêmement réactifs, ils provoquent la polymérisation radicalaire qui mène à une formation multicouche.

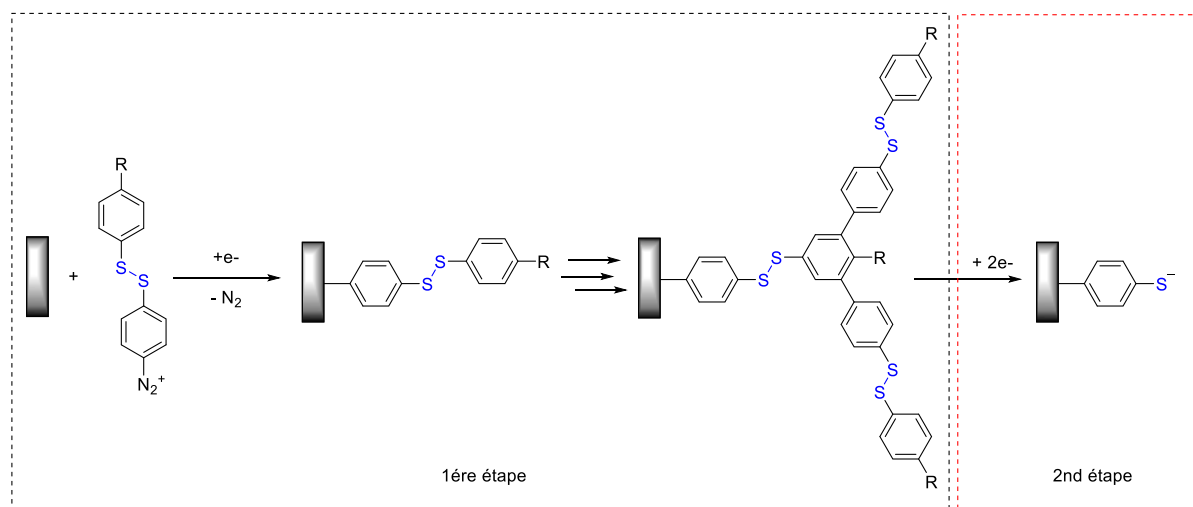


Figure 1.45 : Obtention d'une monocouche par clivage de ponts disulfures.

La seconde étape consiste à réduire le film organique formé sur le substrat afin de cliver les ponts disulfures. En modulant cette réduction, les auteurs ont montré qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche et d'obtenir une formation de l'ordre de la monocouche.

4.3. Contrôle par augmentation de la gêne stérique

La réaction de polymérisation radicalaire menant à la multicouche étant localisée au niveau des positions 3 et 5 du motif greffé, l'idée est de bloquer ces positions pour éliminer toutes possibilités de réaction et donc de formations multicouches (Figure 1.46).

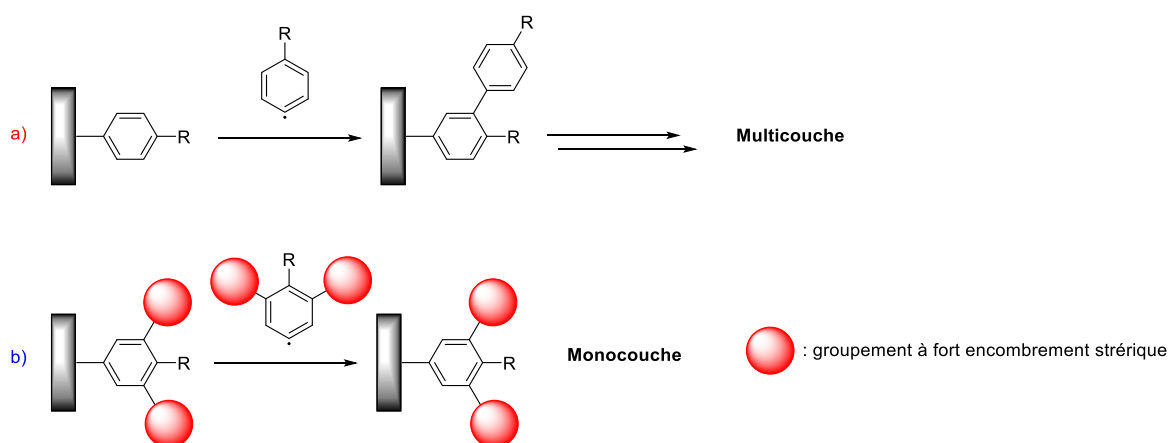


Figure 1.46 : a) Greffage à l'aide d'un précurseur non protégé, b) greffage à l'aide d'un précurseur protégé.

Une de ces stratégies consiste à fonctionnaliser les positions 3 et 5 du précurseur par des groupements à fort encombrement stérique comme le groupement tert-butyle (Figure 1.47 a). Les auteurs rapportent l'absence de passivation lors du greffage par voltampérométrie cyclique (Figure 1.47 b). La caractérisation par ellipsométrie des surfaces modifiées a mis en évidence la présence de films organiques de très faibles épaisseurs (environ 1.4 nm) sur des substrats d'or, de cuivre, et de silicium.¹⁷³

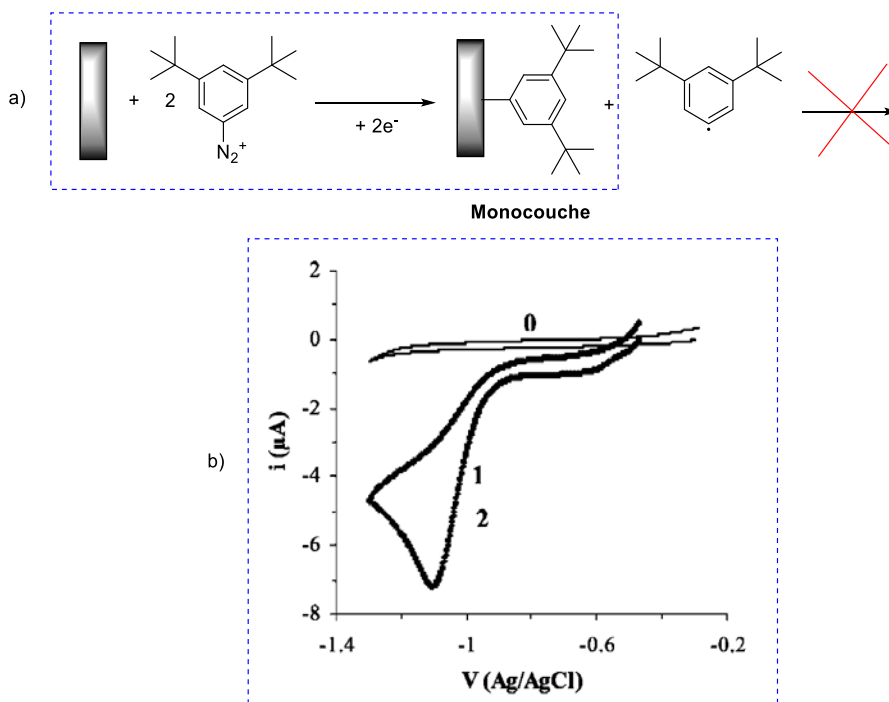


Figure 1.47 : a) Obtention d'une monocouche par blocage des positions 3 et 5 à l'aide de groupements tert-butyle, b) Voltampéromogramme de greffage (repris de la référence 173).

Afin de la rendre plus versatile, la stratégie a été reprise en utilisant un groupement protecteur de forte taille qui peut être ôté une fois la fonctionnalisation effectuée¹⁶⁷. Les auteurs se sont orientés vers l'utilisation d'un groupement triisopropylsilyle, placé en position 4, permettant de bloquer les positions 3 et 5 du précurseur (Figure 1.48 a), et qui peut être ôté à l'aide d'APTS (Figure 1.48 b) pour déprotéger un alcyne. Cet alcyne peut subir un couplage par click-chemistry (Figure 1.48 c).

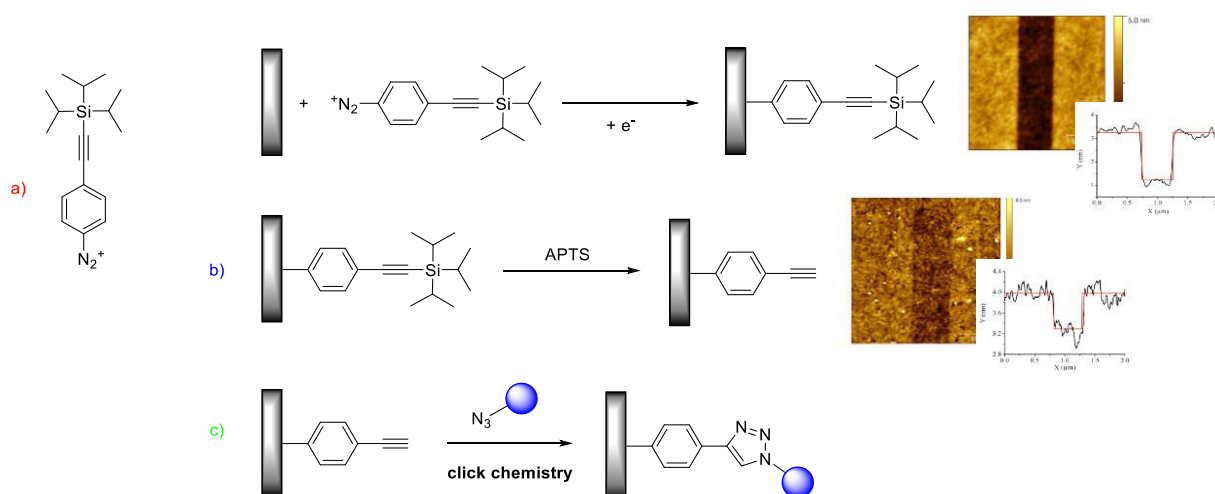


Figure 1.48 : a) 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium, b) étape de déprotection après greffage du substrat, c) fonctionnalisation chimique de la couche par click chemistry (repris de la référence 174).

Les caractérisations par microscopie à champ proche¹⁷⁴ ont confirmé la déprotection des motifs et les études électrochimiques¹⁷⁵ ont montré que la couche organique présente les caractéristiques attendues pour une monocouche.

4.4. Contrôle de la quantité de précurseurs diazonium à l'interface électrode/solution

La quantité de molécules greffées sur le substrat étant dépendante de la quantité de précurseurs diazonium présente à l'interface électrode solution, le but est ici de diminuer la quantité de précurseurs pour contrôler la croissance de la couche organique.

Deux approches ont été proposées. La première consiste à exploiter le caractère visqueux des liquides ioniques afin de limiter la diffusion de matière vers l'électrode (Figure 1.49 a).¹⁷⁶

Cette stratégie est très intéressante car elle a l'avantage d'être universelle et donc applicable à tous types de structure diazotée. L'utilisation de différents liquides ioniques montre que le taux de recouvrement en espèces greffées est fonction de la viscosité (Figure 1.49 b), et qu'on peut accéder à la monocouche pour des viscosités supérieures à 100 cP.

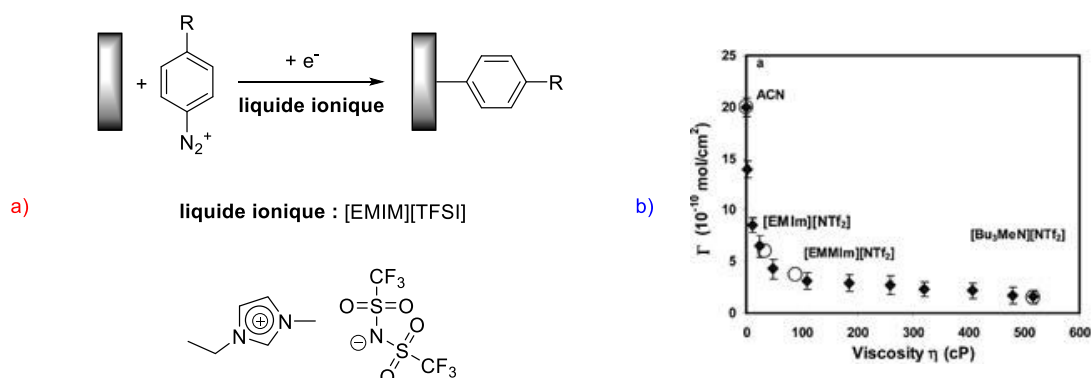


Figure 1.49 : a) Greffage électrochimique en présence d'un liquide ionique, b) évolution du taux de recouvrement électrochimique en fonction de la viscosité des liquides (repris de la référence 176).

L'utilisation des liquides ioniques a été étendue au contrôle du greffage de sels de diazonium générés in-situ par Bélanger et al. (Figure 1.50).¹⁷⁷

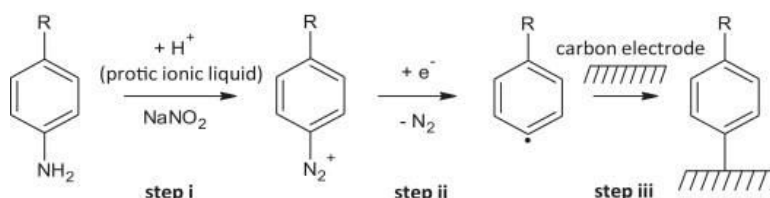


Figure 1.50 : Schématisation du greffage électro-induit, en présence d'un liquide ionique protique, d'un sel de diazonium généré in-situ à partir de son amine correspondant (repris de la référence 177).

Les auteurs rapportent que la modification de surfaces de carbone vitreux par des motifs 4-chlorophényle et 4-nitrophényle peut être réalisée avec succès par réduction électrochimique

du sel de diazonium généré in-situ, dans un liquide ionique protique. Ainsi un film mince composé de 1 à 2 couches de motifs 4-nitrophényles a été obtenu.

La seconde méthode consiste à générer in-situ, et de manière contrôlée, le sel de diazonium à l'interface (Figure 1.52).¹⁷⁸ Cette approche se décompose en plusieurs étapes à partir d'un sel de diazonium protégé :

- oxydation d'un motif diphénylhydrazine présent en solution afin de produire les protons nécessaires à la déprotection in-situ du cation diazonium ;
- réduction du sel de diazonium généré, conduisant au radical aryle et au greffage subséquent de la molécule sur le substrat.

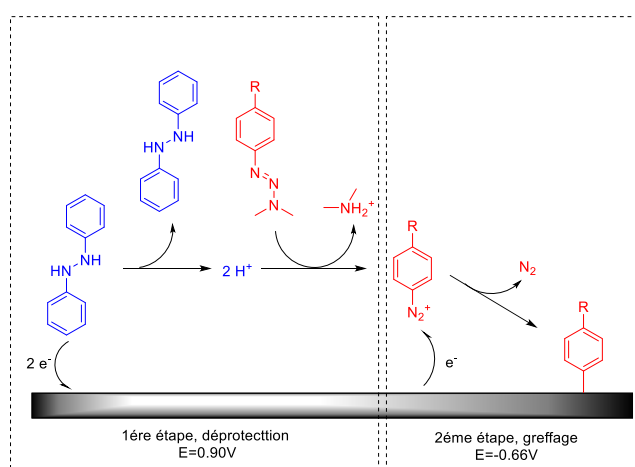


Figure 1.52 : Stratégie de contrôle du greffage par protection/déprotection de la fonction diazonium.

Les étapes de déprotection et de greffage pouvant être réalisées en un cycle voltampérométrique, les auteurs ont démontré qu'il est possible de moduler la croissance du film organique en fonction du nombre de cycles (Figure 1.53). Ainsi, des couches de différentes épaisseurs ont été réalisées de manière contrôlée.

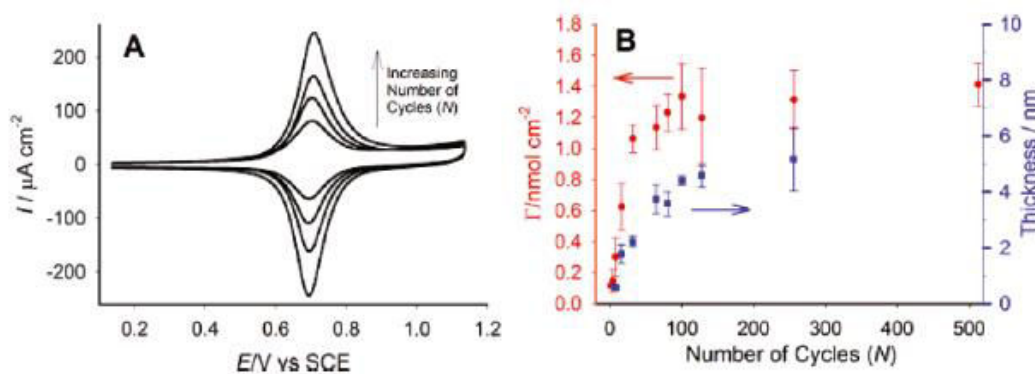


Figure 1.53 : Taux de recouvrement électrochimique et épaisseur de couche en fonction du nombre de cycles de greffage (repris de la référence 178).

5. Conclusion

Depuis la réalisation des premiers films de Langmuir-Blodgett, les méthodes de fonctionnalisation de surfaces n'ont cessé d'évoluer. La méthode d'électropolymérisation a permis de réaliser aisément la couverture d'une surface par simple cyclage voltampérométrique. Cet atout lui a valu d'être fortement utilisée dans l'industrie, notamment dans la réalisation de dispositifs pour l'électronique organique. Les monocouches auto-assemblées ont, quant à elles, permis d'élaborer des films organiques monocouches de haute organisation, autorisant de nombreuses études fondamentales.

La découverte de la fonctionnalisation de surface par réduction de cations aryldiazonium s'est révélée être une méthode très prometteuse du fait de sa polyvalence et de ses possibilités d'évolution. Compatible avec de nombreux substrats, qu'ils soient conducteurs, non conducteurs ou même semiconducteurs ; réalisable via différentes techniques et même par simple trempage ; transposable à des motifs fragiles grâce à la post-fonctionnalisation, cette méthode est devenue depuis 10 ans un procédé phare de la fonctionnalisation de surface. La mise en place de stratégie de contrôle du greffage a permis l'obtention de formations de l'ordre de la monocouche. Cependant, de nombreuses questions se posent quant à l'homogénéité chimique des couches générées, aux regards des différents mécanismes de greffage coexistant. Le trop faible nombre d'études fondamentales menées n'a pas encore permis une compréhension avancée de ces stratégies de greffage.

6. Références

1. Mévellec, V.; Roussel, S.; Tessier, L.; Chancolon, J.; Mayne-L'Hermite, M.; Deniau, G.; Viel, P.; Palacin, S., Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 6323-6330.
2. Xu, L.; Chen, W.; Mulchandani, A.; Yan, Y., Reversible Conversion of Conducting Polymer Films from Superhydrophobic to Superhydrophilic. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6009-6012.
3. Arima, Y.; Iwata, H., Effect of Wettability and Surface Functional Groups on Protein Adsorption and Cell Adhesion Using Well-Defined Mixed Self-Assembled Monolayers. *Biomaterials* **2007**, *28*, 3074-3082.
4. Ma, M.; Hill, R. M., Superhydrophobic Surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, *11*, 193-202.
5. Bauer, S.; Schmuki, P.; von der Mark, K.; Park, J., Engineering Biocompatible Implant Surfaces: Part I: Materials and Surfaces. *Progress in Materials Science* **2013**, *58*, 261-326.
6. Fauchoux, N.; Schweiss, R.; Lützow, K.; Werner, C.; Groth, T., Self-Assembled Monolayers with Different Terminating Groups as Model Substrates for Cell Adhesion Studies. *Biomaterials* **2004**, *25*, 2721-2730.
7. Downard, A. J.; Roddick, A. D.; Bond, A. M., Covalent Modification of Carbon Electrodes for Voltammetric Differentiation of Dopamine and Ascorbic Acid. *Analytica Chimica Acta* **1995**, *317*, 303-310.
8. Belmont, J. A., Process for Preparing Carbon Materials with Diazonium Salts and Resultant Carbon Products. Google Patents: **1996**.
9. Glassman, J., Manufacture of Pigments. Google Patents: **1950**.
10. Bureau, C., Formation of Organic Electro-Grafted Films on the Surface of Electrically Conductive or Semi-Conductive Surfaces. Google Patents: **2007**.
11. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., Electrochemical Polymerization of Pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 635-636.
12. Li, C.; Bai, H.; Shi, G., Conducting Polymer Nanomaterials: Electrosynthesis and Applications. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 2397-2409.
13. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G., The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29*, 283-293.
14. Zhou, M.; Heinze, J., Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole: 1. Evidence for Structural Diversity of Polypyrrole. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 1733-1748.
15. McCullough, R. D., The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93-116.
16. Fabre, B.; Lopinski, G. P.; Wayner, D. D. M., Photoelectrochemical Generation of Electronically Conducting Polymer-Based Hybrid Junctions on Modified Si(111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 14326-14335.
17. Gattrell, M.; Kirk, D. W., A Study of Electrode Passivation During Aqueous Phenol Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*, 903-911.
18. Iotov, P. I.; Kalcheva, S. V., Mechanistic Approach to the Oxidation of Phenol at a Platinum/Gold Electrode in an Acid Medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *442*, 19-26.
19. Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. I. *Journal of the American Chemical Society* **1917**, *39*, 1848-1906.
20. Blodgett, K. B.; Langmuir, I., Built-up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties. *Physical Review* **1937**, *51*, 964-982.
21. Nakahara, H.; Katoh, T.; Sato, M.; Fukuda, K., Langmuir-Blodgett Films of Long-Chain Derivatives of Ferrocene, Biferrocene and Oxidized Ferricenium. *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 153-163.
22. Zasadzinski, J.; Viswanathan, R.; Madsen, L.; Garnæs, J.; Schwartz, D., Langmuir-Blodgett Films. *Science* **1994**, *263*, 1726-1733.

23. Cernuikė, I.; Tamulevičius, S.; Prosycevas, I.; Puiso, J.; Guobienė, A.; Andrulevičius, M., Formation of Metalorganic Multilayer Structures by Langmuir-Blodgett Technique *Journal of Materials Science* **2006**, *12*, 292-296.
24. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4481-4483.
25. Netzer, L.; Sagiv, J., A New Approach to Construction of Artificial Monolayer Assemblies. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 674-676.
26. Maracas, G. N.; Dworsky, L. N.; Goronkin, H.; Tobin, K., Process for Manufacturing a Field-Emission Device. Google Patents: **1998**.
27. Fukushima, H.; Tamaki, T., Sulfur Compound Containing Terphenyl Skeleton. Google Patents: **2002**.
28. Frey, M. H.; Nguyen, K. P., Microfabrication Using Patterned Topography and Self-Assembled Monolayers. Google Patents: **2007**.
29. Flink, S.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., Self-Assembled Monolayers on Gold for Applications in Chemical Sensing. *Sensors Update* **2000**, *8*, 3-19.
30. Kazakevičienė, B.; Valincius, G.; Niaura, G.; Talaikytė, Z.; Kažemėkaitė, M.; Razumas, V.; Plaušinitis, D.; Teišerskienė, A.; Lisauskas, V., Mediated Oxidation of Ascorbic Acid on a Homologous Series of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2007**, *23*, 4965-4971.
31. Seladji, F.; Alévêque, O.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., Impact of the Nanoscale Organization of Nitroxyl Mixed Self-Assembled Monolayers on Their Electrocatalytic Behaviour. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 769-771.
32. Bareman, J. P.; Klein, M. L., Collective Tilt Behavior in Dense, Substrate-Supported Monolayers of Long-Chain Molecules: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 5202-5205.
33. Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E., Structure and Binding of Alkanethiolates on Gold and Silver Surfaces: Implications for Self-Assembled Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9389-9401.
34. Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H., Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Gold(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 733-740.
35. Willey, T. M.; Vance, A. L.; van Buuren, T.; Bostedt, C.; Terminello, L. J.; Fadley, C. S., Rapid Degradation of Alkanethiol-Based Self-Assembled Monolayers on Gold in Ambient Laboratory Conditions. *Surface Science* **2005**, *576*, 188-196.
36. Wagner, A. J.; Carlo, S. R.; Vecitis, C.; Fairbrother, D. H., Effect of X-Ray Irradiation on the Chemical and Physical Properties of a Semifluorinated Self-Assembled Monolayer. *Langmuir* **2002**, *18*, 1542-1549.
37. Sagiv, J., Organized Monolayers by Adsorption. 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 92-98.
38. Aiello, V.; Joo, N.; Buckley, J.; Nonglaton, G.; Duclairioir, F.; Dubois, L.; Marchon, J. C.; Gély, M.; Chevalier, N.; De Salvo, B., Redox Behavior of a Ferrocene Monolayer on SiO₂ Obtained after Click-Coupling. *Surface Science* **2013**, *612*, 57-62.
39. Barbier, B.; Pinson, J.; Desarmot, G.; Sanchez, M., Electrochemical Bonding of Amines to Carbon Fiber Surfaces toward Improved Carbon- Epoxy Composites. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *137*, 1757-1764.
40. Downard, A. J., Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1085-1096.
41. Andrieux, C. P.; Gonzalez, F.; Savéant, J.-M., Derivatization of Carbon Surfaces by Anodic Oxidation of Arylacetates. Electrochemical Manipulation of the Grafted Films. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4292-4300.
42. Kolbe, H., Untersuchungen Über Die Elektrolyse Organischer Verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, *69*, 257-294.
43. Maeda, H.; Yamauchi, Y.; Hosoe, M.; Li, T.-X.; Yamaguchi, E.; Kasamatsu, M.; Ohmori, H., Direct Covalent Modification of Glassy Carbon Surfaces with 1-Alkanols by Electrochemical Oxidation. *Chemical & pharmaceutical bulletin* **1994**, *42*, 1870-1873.

44. Maeda, H.; Li, T.-X.; Hosoe, M.; Itami, M.; Yamauchi, Y.; Ohmori, H., Electrochemical Performance of a Glassy Carbon Electrode Anodized in 1-Octanol. *Analytical Sciences* **1994**, *10*, 963-965.
45. Lecayon, G.; Bouizem, Y.; Le Gressus, C.; Reynaud, C.; Boiziau, C.; Juret, C., Grafting and Growing Mechanisms of Polymerised Organic Films onto Metallic Surfaces. *Chemical Physics Letters* **1982**, *91*, 506-510.
46. Palacin, S.; Bureau, C.; Charlier, J.; Deniau, G.; Mouanda, B.; Viel, P., Molecule-to-Metal Bonds: Electrografting Polymers on Conducting Surfaces. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1468-1481.
47. Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M., Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5883-5884.
48. Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C., Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 491-501.
49. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Flavel, B. S.; Downard, A. J., Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. *Langmuir* **2009**, *25*, 13503-13509.
50. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Downard, A. J., Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups to Planar Glassy Carbon Substrates: Evidence for Two Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6629-6634.
51. Simons, B. M.; Lehr, J.; Garrett, D. J.; Downard, A. J., Formation of Thick Aminophenyl Films from Aminobenzenediazonium Ion in the Absence of a Reduction Source. *Langmuir* **2014**, *30*, 4989-96.
52. Lorcy, D.; Shin, K.-S.; Guerro, M.; Simonet, J., Π -Donor Layer Coverage onto Glassy Carbon by Electrochemical Means. Reduction of Ω -Iodoalkyl-Tetrathiafulvalenes. *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 784-791.
53. Buttry, D. A.; Peng, J. C. M.; Donnet, J.-B.; Rebouillat, S., Immobilization of Amines at Carbon Fiber Surfaces. *Carbon* **1999**, *37*, 1929-1940.
54. Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N., Spontaneous Attachment of Amines to Carbon and Metallic Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19521-19529.
55. Anne, A.; Blanc, B.; Moiroux, J.; Savéant, J. M., Facile Derivatization of Glassy Carbon Surfaces by N-Hydroxysuccinimide Esters in View of Attaching Biomolecules. *Langmuir* **1998**, *14*, 2368-2371.
56. Anne, A.; Moiroux, J., Quantitative Characterization of the Flexibility of Poly(Ethylene Glycol) Chains Attached to a Glassy Carbon Electrode. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5829-5835.
57. Ssenyange, S.; Anariba, F.; Bocian, D. F.; McCreery, R. L., Covalent Bonding of Alkene and Alkyne Reagents to Graphitic Carbon Surfaces. *Langmuir* **2005**, *21*, 11105-11112.
58. Ababou-Girard, S.; Solal, F.; Fabre, B.; Alibart, F.; Godet, C., Covalent Grafting of Organic Molecular Chains on Amorphous Carbon Surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 2011-2014.
59. Dontha, N.; Nowall, W. B.; Kuhr, W. G., Generation of Biotin/Avidin/Enzyme Nanostructures with Maskless Photolithography. *Analytical chemistry* **1997**, *69*, 2619-2625.
60. Nowall, W. B.; Dontha, N.; Kuhr, W. G., Electron Transfer Kinetics at a Biotin/Avidin Patterned Glassy Carbon Electrode. *Biosensors and Bioelectronics* **1998**, *13*, 1237-1244.
61. Quintana, M.; Spyrou, K.; Grzelczak, M.; Browne, W. R.; Rudolf, P.; Prato, M., Functionalization of Graphene Via 1,3-Dipolar Cycloaddition. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527-3533.
62. Balz, G.; Schiemann, G., Aromatic Fluorine Compounds. I. A New Method for Their Preparation. *Chemische Berichte* **1927**, *60*, 1186-1190.
63. Heines, S. V., Peter Griess—Discoverer of Diazo Compounds. *Journal of Chemical Education* **1958**, *35*, 187.
64. Zollinger, H., Front Matter. In *Diazo Chemistry I*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2004**.
65. Stoermer, R.; Fincke, H., Eine Neue Synthese Von Cinnolin-Derivaten. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, *42*, 3115-3132.
66. Arriza, J. L.; Chapdelaine, M.; Christian, E., Composés Cinnoline Utilisés Dans Le Traitement De La Schizophrénie. Google Patents: **2008**.

67. Sandmeyer, T., Ueber Die Ersetzung Der Amidgruppe Durch Chlor in Den Aromatischen Substanzen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1884**, *17*, 1633-1635.
68. Gomberg, M.; Bachmann, W. E., The Synthesis of Biaryl Compounds by Means of the Diazo Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **1924**, *46*, 2339-2343.
69. Meerwein, H.; Büchner, E.; van Emster, K., Über Die Einwirkung Aromatischer Diazoverbindungen Auf A,B-Ungesättigte Carbonylverbindungen. *Journal für Praktische Chemie* **1939**, *152*, 237-266.
70. Dunker, M. F. W.; Starkey, E. B.; Jenkins, G. L., The Preparation of Some Organic Mercurials from Diazonium Borofluorides. *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58*, 2308-2309.
71. Baranton, S.; Bélanger, D., Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 24401-24410.
72. Doyle, M. P.; Bosch, R. J.; Seites, P. G., Alkyl Nitrite-Metal Halide Deamination Reactions. 5. In Situ Generation of Nitrosyl Halides. Effective Product Control from Nitrosyl Chloride Diazotization of Primary Aliphatic Amines in N,N-Dimethylformamide. *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 4120-4125.
73. Baranton, S.; Bélanger, D., In Situ Generation of Diazonium Cations in Organic Electrolyte for Electrochemical Modification of Electrode Surface. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6961-6967.
74. Galli, C., Radical Reactions of Arenediazonium Ions: An Easy Entry into the Chemistry of the Aryl Radical. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 765-792.
75. Elofson, R. M., The Polarographic Reduction of Diazotized Aromatic Amines. *Revue canadienne de chimie* **1958**.
76. Elofson, R. M.; Gadallah, F. F., Substituent Effects in the Polarography of Aromatic Diazonium Salts. *The Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 854-857.
77. Michel, D.; Rachid, H.; Jean, P.; Michel, S. J., Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5883-5884.
78. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3823-3824.
79. Toupin, M.; Belanger, D., Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 1910-1917.
80. Bouriga, M.; Chehimi, M. M.; Combellas, C.; Decorse, P.; Kanoufi, F.; Deronzier, A.; Pinson, J., Sensitized Photografting of Diazonium Salts by Visible Light. *Chemistry of Materials* **2012**, *25*, 90-97.
81. Busson, M.; Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J., Photochemical Grafting of Diazonium Salts on Metals. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 12631-12633.
82. Waters, W. A., 26. Comments on the Mechanisms of Covalent-Bond Fission. *Journal of the Chemical Society* **1942**, 153-157.
83. Ahlberg, E.; Helgée, B.; Parker, V. D., The Reaction of Aryl Radicals with Metallic Electrode. *Acta Chimica Slovenica* **1980**, *34 B*, 181-186.
84. Delamar, M.; Désarmot, G.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M., Modification of Carbon Fiber Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: Application to Carbon Epoxy Composites. *Carbon* **1997**, *35*, 801-807.
85. Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F., Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4541-4549.
86. Andrieux, C. P.; Pinson, J., The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14801-14806.
87. Cline, K. K.; Baxter, L.; Lockwood, D.; Saylor, R.; Stalzer, A., Nonaqueous Synthesis and Reduction of Diazonium Ions (without Isolation) to Modify Glassy Carbon Electrodes Using Mild Electrografting Conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *633*, 283-290.
88. Benedetto, A.; Balog, M.; Viel, P.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Palacin, S., Electro-Reduction of Diazonium Salts on Gold: Why Do We Observe Multi-Peaks? *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7117-7122.

89. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Electrografting of 4-Nitrobenzenediazonium Ion at Carbon Electrodes: Catalyzed and Uncatalyzed Reduction Processes. *Langmuir* **2016**, *32*, 468-476.
90. Combellas, C.; Delamar, M.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3968-3975.
91. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy Characterization of the Covalent Bonding between a Carbon Surface and Aryl Groups. *Langmuir* **2005**, *21*, 280-286.
92. Wildgoose, G. G.; Leventis, H. C.; Davies, I. J.; Crossley, A.; Lawrence, N. S.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G., Graphite Powder Derivatized with Poly-L-Cysteine Using "Building-Block" Chemistry-a Novel Material for the Extraction of Heavy Metal Ions. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2375-2382.
93. Masheter, A. T.; Wildgoose, G. G.; Crossley, A.; Jones, J. H.; Compton, R. G., A Facile Method of Modifying Graphite Powder with Aminophenyl Groups in Bulk Quantities. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3008-3014.
94. Heald, C. G. R.; Wildgoose, G. G.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G., Chemical Derivatization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Diazonium Salts. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1794-1799.
95. Bureau, C.; Pinson, J., Utilisation D'un Sel De Diazonium Dans Un Procédé De Modification De Surfaces Isolantes Ou Semi-Conductrices, Et Produits Ainsi Obtenus. Google Patents: 2011.
96. Mesnage, A.; Esnouf, S.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S., Understanding the Redox-Induced Polymer Grafting Process: A Dual Surface-Solution Analysis. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6229-6239.
97. Kosynkin, D.; Bockman, T. M.; Kochi, J. K., Thermal (Iodide) and Photoinduced Electron-Transfer Catalysis in Biaryl Synthesis Via Aromatic Arylations with Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4846-4855.
98. Zhao, W.; Tong, B.; Pan, Y.; Shen, J.; Zhi, J.; Shi, J.; Dong, Y., Fabrication, Electrochemical, and Optoelectronic Properties of Layer-by-Layer Films Based on (Phthalocyaninato)Ruthenium(II) and Triruthenium Dodecacarbonyl Bridged by 4,4'-Bipyridine as Ligand. *Langmuir* **2009**, *25*, 11796-11801.
99. Pan, Y.; Tong, B.; Shi, J.; Zhao, W.; Shen, J.; Zhi, J.; Dong, Y., Fabrication, Characterization, and Optoelectronic Properties of Layer-by-Layer Films Based on Terpyridine-Modified MWCNTs and Ruthenium(III) Ions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8040-8047.
100. Kariuki, J. K.; McDermott, M. T., Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes. *Langmuir* **1999**, *15*, 6534-6540.
101. Ray, K.; McCreery, R. L., Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Carbon Electrode Surfaces: Observations of Structural and Chemical Heterogeneity. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 4680-4687.
102. Sharma, R.; Baik, J. H.; Perera, C. J.; Strano, M. S., Anomalous Large Reactivity of Single Graphene Layers and Edges toward Electron Transfer Chemistries. *Nano Letters* **2010**, *10*, 398-405.
103. Lomeda, J. R.; Doyle, C. D.; Kosynkin, D. V.; Hwang, W.-F.; Tour, J. M., Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16201-16206.
104. Zhu, Y.; Higginbotham, A. L.; Tour, J. M., Covalent Functionalization of Surfactant-Wrapped Graphene Nanoribbons. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5284-5291.
105. Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M., Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 277-282.
106. Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D., Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805-6813.
107. Deinhammer, R. S.; Ting, E.-Y.; Porter, M. D., Electrochemically Modulated Liquid Chromatography (EMLC): A New Approach to Gradient Elution Separations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *362*, 295-299.

108. Barroso-Bujans, F.; Fierro, J. L. G.; Rojas, S.; Sánchez-Cortes, S.; Arroyo, M.; López-Manchado, M. A., Degree of Functionalization of Carbon Nanofibers with Benzenesulfonic Groups in an Acid Medium. *Carbon* **2007**, *45*, 1669-1678.
109. Lyskawa, J.; Grondein, A.; Bélanger, D., Chemical Modifications of Carbon Powders with Aminophenyl and Cyanophenyl Groups and a Study of Their Reactivity. *Carbon* **2010**, *48*, 1271-1278.
110. Smith, R. D. L.; Pickup, P. G., Voltammetric Quantification of the Spontaneous Chemical Modification of Carbon Black by Diazonium Coupling. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 2305-2311.
111. Li, Z.; Dai, S., Surface Functionalization and Pore Size Manipulation for Carbons of Ordered Structure. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1717-1721.
112. Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6536-6542.
113. Marcoux, P. R.; Hapiot, P.; Batail, P.; Pinson, J., Electrochemical Functionalization of Nanotube Films: Growth of Aryl Chains on Single-Walled Carbon Nanotubes. *New Journal of Chemistry* **2004**, *28*, 302-307.
114. Kuo, T. C.; McCreery, R. L.; Swain, G. M., Electrochemical Modification of Boron- Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers. *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, *2*, 288-290.
115. Yang, W.; Baker, S. E.; Butler, J. E.; Lee, C.-s.; Russell, J. N.; Shang, L.; Sun, B.; Hamers, R. J., Electrically Addressable Biomolecular Functionalization of Conductive Nanocrystalline Diamond Thin Films. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 938-940.
116. Yang, N.; Uetsuka, H.; Nebel, C. E., Biofunctionalization of Vertically Aligned Diamond Nanowires. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 887-893.
117. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S., Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6156-6214.
118. Rappich, J.; Hinrichs, K., In Situ Study of Nitrobenzene Grafting on Si(1 1 1)-H Surfaces by Infrared Spectroscopic Ellipsometry. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 2316-2319.
119. de Villeneuve, C. H.; Pinson, J.; Bernard, M. C.; Allongue, P., Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111). *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 2415-2420.
120. Janin, M.; Ghilane, J.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J.-C., Microelectrodes Modification through the Reduction of Aryl Diazonium and Their Use in Scanning Electrochemical Microscopy (Secm). *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 647-650.
121. Bernard, M.-C.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C., Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3450-3462.
122. Maldonado, S.; Smith, T. J.; Williams, R. D.; Morin, S.; Barton, E.; Stevenson, K. J., Surface Modification of Indium Tin Oxide Via Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir* **2006**, *22*, 2884-2891.
123. Adenier, A.; Barré, N.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C., Study of the Spontaneous Formation of Organic Layers on Carbon and Metal Surfaces from Diazonium Salts. *Surface Science* **2006**, *600*, 4801-4812.
124. Merson, A.; Dittrich, T.; Zidon, Y.; Rappich, J.; Shapira, Y., Charge Transfer from Tio₂ into Adsorbed Benzene Diazonium Compounds. *Applied physics letters* **2004**, *85*.
125. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Mazouzi, D.; Thiébault, A.; Bertrand, P.; Médard, N., Surface Modification of Halogenated Polymers. 4. Functionalisation of Poly(Tetrafluoroethylene) Surfaces by Diazonium Salts. *Polymer* **2003**, *44*, 19-24.
126. Rubinstein, I., Voltammetric Study of Nitrobenzene and Related Compounds on Solid Electrodes in Aqueous Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *183*, 379-386.
127. Liu, Y.-C.; McCreery, R. L., Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11254-11259.

128. Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M., Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 201-207.
129. Ortiz, B.; Saby, C.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D., Electrochemical Modification of a Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 2. Electrochemistry of 4-Nitrophenyl Modified Glassy Carbon Electrodes in Aqueous Media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *455*, 75-81.
130. Yang, H.-H.; McCreery, R. L., Effects of Surface Monolayers on the Electron-Transfer Kinetics and Adsorption of Methyl Viologen and Phenothiazine Derivatives on Glassy Carbon Electrodes. *Analytical chemistry* **1999**, *71*, 4081-4087.
131. Bath, B. D.; Martin, H. B.; Wightman, R. M.; Anderson, M. R., Dopamine Adsorption at Surface Modified Carbon-Fiber Electrodes. *Langmuir* **2001**, *17*, 7032-7039.
132. Harnisch, J. A.; Gazda, D. B.; Anderegg, J. W.; Porter, M. D., Chemical Modification of Carbonaceous Stationary Phases by the Reduction of Diazonium Salts. *Analytical chemistry* **2001**, *73*, 3954-3959.
133. Tang, Z.; Liu, S.; Dong, S.; Wang, E., Electrochemical Synthesis of Ag Nanoparticles on Functional Carbon Surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *502*, 146-151.
134. Hartig, P.; Dittrich, T.; Rappich, J., Surface Dipole Formation and Non-Radiative Recombination at P-Si(111) Surfaces During Electrochemical Deposition of Organic Layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *524-525*, 120-126.
135. Knez, M.; Sumser, M.; Bittner, A. M.; Wege, C.; Jeske, H.; Kooi, S.; Burghard, M.; Kern, K., Electrochemical Modification of Individual Nano-Objects. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *522*, 70-74.
136. Pandurangappa, M.; Lawrence, N. S.; Compton, R. G., Homogeneous Chemical Derivatization of Carbon Particles: A Novel Method for Functionalising Carbon Surfaces. *Analyst* **2002**, *127*, 1568-1571.
137. Dyke, C. A.; Tour, J. M., Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1156-1157.
138. Pérez, P., Global and Local Electrophilicity Patterns of Diazonium Ions and Their Reactivity toward π -Nucleophiles. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5886-5889.
139. Brooksby, P. A.; Downard, A. J., Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038-5045.
140. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy Characterization of the Covalent Bonding between a Carbon Surface and Aryl Groups. *Langmuir* **2004**, *21*, 280-286.
141. Dyke, C. A.; Tour, J. M., Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes through High Degrees of Sidewall Functionalization. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 812-817.
142. Coulon, E.; Pinson, J.; Bourzat, J.-D.; Commerçon, A.; Pulicani, J. P., Electrochemical Attachment of Organic Groups to Carbon Felt Surfaces. *Langmuir* **2001**, *17*, 7102-7106.
143. Coulon, E.; Pinson, J.; Bourzat, J.-D.; Commerçon, A.; Pulicani, J.-P., Surface-Modified Carbon Felts: Possible Supports for Combinatorial Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 8513-8518.
144. Kullapere, M.; Kozlova, J.; Matisen, L.; Sammelselg, V.; Menezes, H. A.; Maia, G.; Schiffrin, D. J.; Tammeveski, K., Electrochemical Properties of Aryl-Modified Gold Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *641*, 90-98.
145. Roy, A.; Gao, J.; Bilbrey, J. A.; Huddleston, N. E.; Locklin, J., Rapid Electrochemical Reduction of Ni(II) Generates Reactive Monolayers for Conjugated Polymer Brushes in One Step. *Langmuir* **2014**, *30*, 10465-70.
146. Khoshroo, M.; Rostami, A. A., Characterization of the Organic Molecules Deposited at Gold Surface by the Electrochemical Reaction of Diazonium Salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *647*, 117-122.
147. Sarapuu, A.; Vaik, K.; Schiffrin, D. J.; Tammeveski, K., Electrochemical Reduction of Oxygen on Anthraquinone-Modified Glassy Carbon Electrodes in Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *541*, 23-29.

148. Kullapere, M.; Jürmann, G.; Tenno, T. T.; Paprotny, J. J.; Mirkhalaf, F.; Tammeveski, K., Oxygen Electroreduction on Chemically Modified Glassy Carbon Electrodes in Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *599*, 183-193.
149. Hong, H.-G.; Porter, M. D., Signal Enhancement for Electrochemical Detection at Glassy Carbon Electrode Modified with Phenyl Layer. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578*, 113-119.
150. Usrey, M. L.; Lippmann, E. S.; Strano, M. S., Evidence for a Two-Step Mechanism in Electronically Selective Single-Walled Carbon Nanotube Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16129-16135.
151. Lyskawa, J.; Bélanger, D., Direct Modification of a Gold Electrode with Aminophenyl Groups by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Aminophenyl Monodiazonium Cations. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4755-4763.
152. Le, X. T.; Doan, N. D.; Dequivre, T.; Viel, P.; Palacin, S., Covalent Grafting of Chitosan onto Stainless Steel through Aryldiazonium Self-Adhesive Layers. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 9085-92.
153. Chaussé, A.; Chehimi, M. M.; Karsi, N.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C., The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chemistry of Materials* **2001**, *14*, 392-400.
154. Yu, S. S. C.; Tan, E. S. Q.; Jane, R. T.; Downard, A. J., An Electrochemical and Xps Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 11074-11082.
155. Toupin, M.; Bélanger, D., Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 5394-5401.
156. D'Amour, M.; Bélanger, D., Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4811-4817.
157. Finklea, H. O.; Bard, A. J.; Rubinstein, I., *Electroanalytical Chemistry. Eds.; Dekker: New York* **1996**, *19*, 109-335.
158. Hurley, B. L.; McCreery, R. L., Covalent Bonding of Organic Molecules to Cu and Al Alloy 2024 T3 Surfaces Via Diazonium Ion Reduction. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, B252.
159. Bureau, C.; Levy, E.; Viel, P., Method for Grafting and Growing a Conductive Organic Film on a Surface. Google Patents: **2003**.
160. Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S., Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4570-4575.
161. Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S., Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28*, 11767-11778.
162. S. J. Canning, P.; McCrudden, K.; Maskill, H.; Sexton, B., Rates and Mechanisms of the Thermal Solvolytic Decomposition of Arenediazonium Ions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1999**, 2735-2740.
163. Crossley, M. L.; Kienle, R. H.; Benbrook, C. H., Chemical Constitution and Reactivity. I. Phenyl Diazonium Chloride and Its Mono Substituted Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1400-1404.
164. Noël, J.-M.; Sjöberg, B.; Marsac, R.; Zigah, D.; Bergamini, J.-F.; Wang, A.; Rigaut, S.; Hapiot, P.; Lagrost, C., Flexible Strategy for Immobilizing Redox-Active Compounds Using in Situ Generation of Diazonium Salts. Investigations of the Blocking and Catalytic Properties of the Layers. *Langmuir* **2009**, *25*, 12742-12749.
165. Lee, L.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Amine-Terminated Monolayers on Carbon: Preparation, Characterization, and Coupling Reactions. *Langmuir* **2015**, *31*, 5071-7.
166. Nguyen, N. H.; Esnault, C.; Gohier, F.; Bélanger, D.; Cougnon, C., Electrochemistry and Reactivity of Surface-Confined Catechol Groups Derived from Diazonium Reduction. Bias-Assisted Michael Addition at the Solid/Liquid Interface. *Langmuir* **2009**, *25*, 3504-3508.
167. Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P., Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group to Form an Active Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14039-14041.

168. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Mixed Monolayer Organic Films Via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**.
169. Coates, M.; Elamari, H.; Girard, C.; Griveau, S.; Nyokong, T.; Bedioui, F., 4-Azidoaniline-Based Electropolymer as a Building Block for Functionalisation of Conductive Surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 670, 79-84.
170. 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 550-551, 161-174.
171. Uetsuka, H.; Shin, D.; Tokuda, N.; Saeki, K.; Nebel, C. E., Electrochemical Grafting of Boron-Doped Single-Crystalline Chemical Vapor Deposition Diamond with Nitrophenyl Molecules. *Langmuir* **2007**, 23, 3466-3472.
172. Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K., Electrochemical Approach for Constructing a Monolayer of Thiophenolates from Grafted Multilayers of Diaryl Disulfides. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 1888-1889.
173. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 8576-8577.
174. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Mixed Monolayer Organic Films Via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**, 29, 3133-3139.
175. Leroux, Y. R.; Hui, F.; Noël, J.-M.; Roux, C. m.; Downard, A. J.; Hapiot, P., Design of Robust Binary Film onto Carbon Surface Using Diazonium Electrochemistry. *Langmuir* **2011**, 27, 11222-11228.
176. Ghilane, J.; Martin, P.; Fontaine, O.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H., Modification of Carbon Electrode in Ionic Liquid through the Reduction of Phenyl Diazonium Salt. Electrochemical Evidence in Ionic Liquid. *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 1060-1063.
177. Shul, G.; Ruiz, C. A. C.; Rochefort, D.; Brooksby, P. A.; Bélanger, D., Electrochemical Functionalization of Glassy Carbon Electrode by Reduction of Diazonium Cations in Protic Ionic Liquid. *Electrochimica Acta* **2013**, 106, 378-385.
178. Kongsfelt, M.; Vinther, J.; Malmos, K.; Ceccato, M.; Torbensen, K.; Knudsen, C. S.; Gothelf, K. V.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K., Combining Aryltriazenes and Electrogenerated Acids to Create Well-Defined Aryl-Tethered Films and Patterns on Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 3788-3791.

CHAPITRE II

Matériels & Méthodes

Ce chapitre présente une brève description de chacune des techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse ainsi que les détails de leur mise en œuvre.

1. Les techniques de caractérisation électrochimique

1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (IES)

Cette méthode d'analyse permet d'évaluer la résistance générée lors de la modification d'une surface conductrice.¹ Elle consiste à surimposer un potentiel sinusoïdal $E(\omega)$ à un signal triangulaire classique et à observer la réponse en courant $I(\omega)$.

Les informations recueillies lors de la mesure sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique équivalent, qui sert de modèle au système, aux points expérimentaux. Dans notre cas, le modèle de Randles qui permet de modéliser le comportement d'une électrode présentant une diffusion sur une couche semi-infinie, sera utilisé. La figure 2.4 présente ce circuit équivalent qui est composé :

- d'une résistance R_{Ω} attribuée à la chute ohmique ;
- d'une résistance R_{CT} attribuée à la résistance de transfert de charge entre la surface et la solution ;
- d'une capacité C_{dl} attribuée à la capacité de double couche ;
- d'un module d'impédance de Warburg « W » permettant de modéliser la diffusion au sein du système.

La résistance de transfert de charge étant dépendante de la nature de l'électrode et de son état de surface, nous exploiterons ce paramètre afin d'obtenir une information sur la présence d'une couche isolante recouvrant la surface.

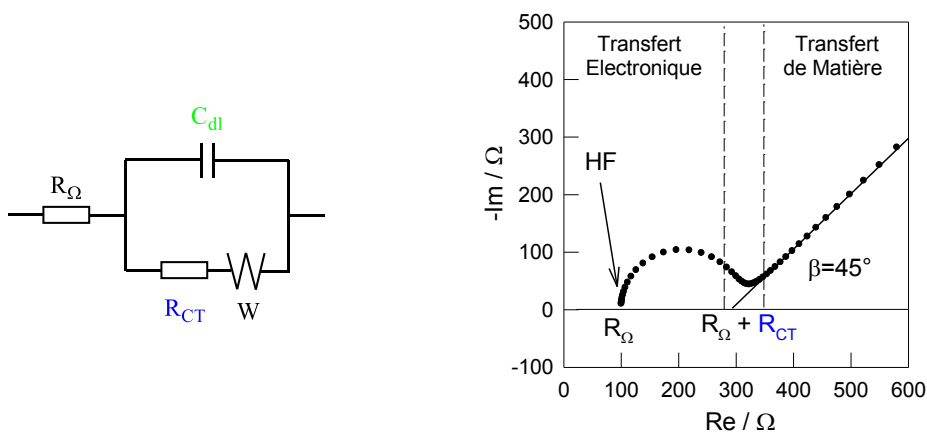


Figure 2.1 : (Gauche) Circuit équivalent (modèle de Randles). (Droite) Diagramme de Nyquist correspondant au modèle de Randles.

Le diagramme d'impédance électrochimique peut être tracé en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs de $Re(\omega)$ en abscisse et $-Im(\omega)$ en

ordonnée (Figure 2.4 droite). Ce diagramme nous donne accès à la résistance électrolytique (R_{Ω}), abscisse à laquelle commence le demi-cercle, et à la résistance de transfert de charge (R_{CT}), correspondant au diamètre du demi-cercle.

1.2. La voltampérométrie de courant alternatif (ACV)

La voltampérométrie à courant alternatif consiste à surimposer une tension sinusoïdale à la tension d'une technique de voltampérométrie cyclique standard. L'amplitude de cette tension sinusoïdale (25 mV) est considérée faible comparée à la variation globale de tension (Figure 2.2)

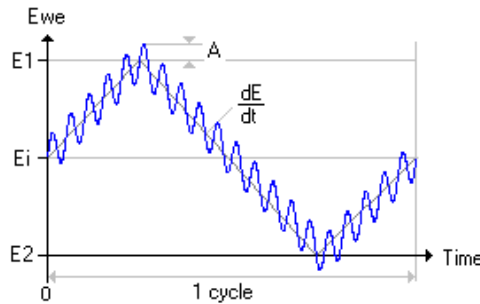


Figure 2.2 : Signal $E=f(t)$ imposé en voltampérométrie de courant alternatif.

Les travaux de Creager²⁻³ ont autorisé le développement d'une méthode permettant de déterminer la constante de vitesse de transfert électronique par l'utilisation d'un circuit équivalent lorsque la couche est bloquante ou passante (Figure 2.3). Ce circuit est composé de deux résistances R_{Ω} et R_{CT} , modélisant respectivement la résistance électrolytique et la résistance de transfert de charge et de deux condensateurs C_{dl} et C_{ads} modélisant respectivement la capacité de double couche et à la pseudo-capacité de la couche adsorbée. Dans ce circuit, seul C_{ads} est connu pour un taux de recouvrement donné et la résistance électrolytique est considérée comme négligeable. Ainsi, le système comporte deux inconnues qui sont C_{dl} et R_{CT} .

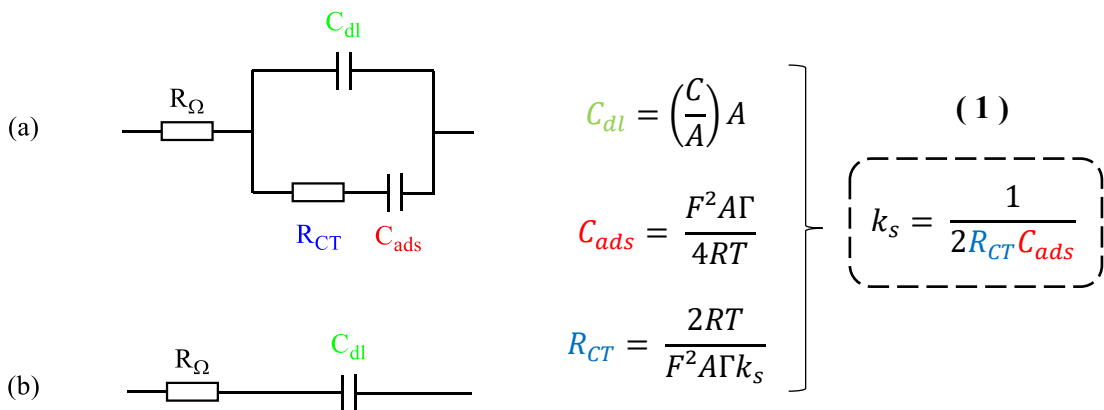


Figure 2.3 : Circuits équivalents lorsque la couche est passante (a) et bloquante (b).

Cette méthode prend en compte le ratio théorique des impédances lorsque la couche est passante ou bloquante.

Impédance lorsque la couche est bloquante :

$$Z_{off} = R_{\Omega} + \frac{1}{jC_{dl}\omega} \quad \text{avec } \omega = 2\pi f$$

R_{Ω} étant considérée comme négligeable :

$$Z_{off} = \frac{1}{jC_{dl}\omega}$$

Impédance lorsque la couche est passante :

$$Z_{on} = R_{\Omega} + \frac{\left(\frac{1}{jC_{dl}\omega}\right)\left(R_{CT} + \frac{1}{jC_{ads}\omega}\right)}{\left(\frac{1}{jC_{dl}\omega}\right) + \left(R_{CT} + \frac{1}{jC_{ads}\omega}\right)}$$

R_{Ω} étant considérée comme négligeable :

$$Z_{on} = \frac{\left(\frac{1}{jC_{dl}\omega}\right)\left(R_{CT} + \frac{1}{jC_{ads}\omega}\right)}{\left(\frac{1}{jC_{dl}\omega}\right) + \left(R_{CT} + \frac{1}{jC_{ads}\omega}\right)} = \frac{1 + jR_{CT}C_{ads}\omega}{j(C_{dl} + C_{ads})\omega - R_{CT}C_{dl}C_{ads}\omega^2}$$

Le ratio Z_{off}/Z_{on} est donc de :

$$\frac{Z_{off}}{Z_{on}} = \frac{\frac{1}{jC_{dl}\omega}}{\frac{1 + jR_{CT}C_{ads}\omega}{j(C_{dl} + C_{ads})\omega - R_{CT}C_{dl}C_{ads}\omega^2}} = \frac{j(C_{dl} + C_{ads})\omega - R_{CT}C_{dl}C_{ads}\omega^2}{jC_{dl}\omega - R_{CT}C_{dl}C_{ads}\omega^2}$$

La méthode exploite ensuite le ratio i_{on}/i_{off} d'une expérience de voltampérométrie à courant alternatif (Figure 2.7 haut). i_{on} correspond au courant maximum du pic anodique, i_{off} au courant minimum obtenu sur la ligne de base. Ce ratio i_{on}/i_{off} est égal à la norme du vecteur Z_{off}/Z_{on} :

$$\left(\frac{i_{on}}{i_{off}} = \left\| \frac{Z_{off}}{Z_{on}} \right\| = \sqrt{\frac{(C_{dl} + C_{ads})^2 \omega^2 - (R_{CT}C_{dl}C_{ads}\omega^2)^2}{(C_{dl}\omega)^2 - (R_{CT}C_{dl}C_{ads}\omega^2)^2}} \right) \quad (2)$$

Le fit des points expérimentaux avec l'équation (2) (Figure 2.4 bas) permet d'estimer C_{dl} et R_{CT} . Ainsi, la constante de transfert électronique k_s peut être déterminée avec l'équation (1).

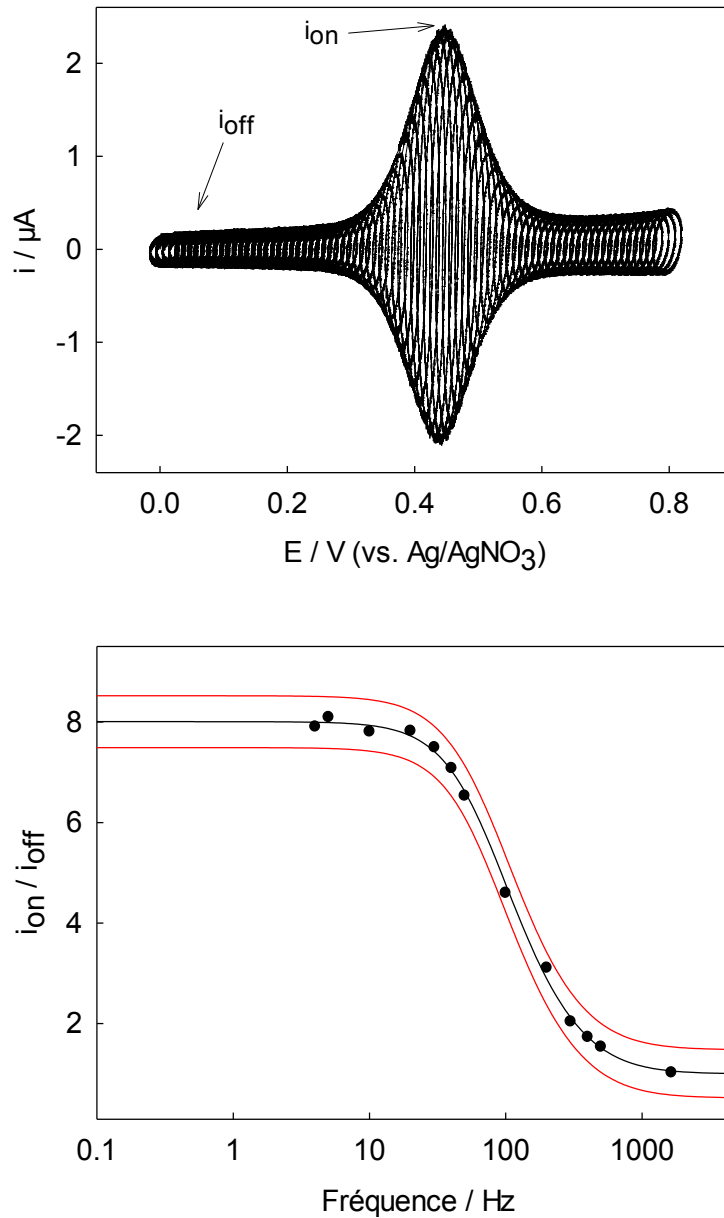


Figure 2.4 : (Haut) Expérience ACV réalisée à une fréquence de 0.5 Hz. (Bas) Représentation du ratio i_{on}/i_{off} en fonction de la fréquence (points) ainsi que l'application du modèle (ligne noire). Les lignes rouges représentent l'intervalle de confiance du modèle à 95 %.

2. Les techniques de caractérisation gravimétrique

2.1. La microbalance à cristal de quartz (QCM et EQCM)

La microbalance à cristal de quartz est une méthode microgravimétrique basée sur la propriété piézo-électrique du quartz. Sa forte sensibilité permet la mesure de très faibles variations de masse (jusqu'à une fraction de monocouche).⁴

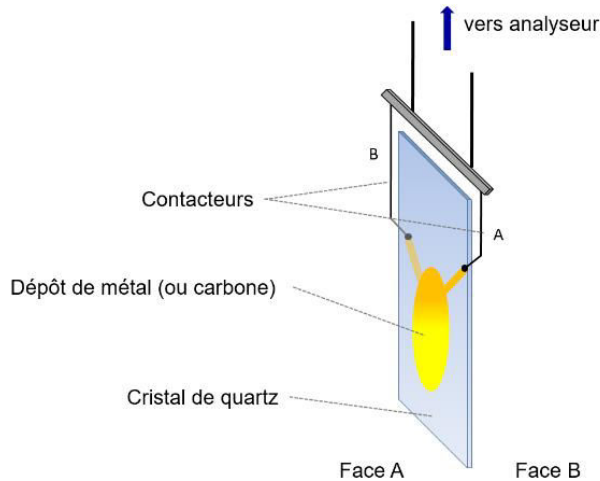


Figure 2.5 : Schématisation d'un quartz recouvert d'un dépôt métallique.

La variation de masse (Δm) se traduit par une variation de la fréquence d'oscillation du quartz (Δf_m). Dans le cas d'une prise de masse, cette fréquence diminue. (1 Hz équivaut à 1 ng en application de la formule de Sauerbrey dans nos conditions expérimentales) :

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S}$$

S : aire de l'électrode (cm²)

N : rang de l'harmonique (1, 3, 5, 7, ...)

ρ_q : masse volumique du quartz (g.cm⁻³)

μ_q : module de cisaillement (g.cm⁻¹.s⁻¹)

La microbalance peut également être couplée à un potentiostat (mode EQCM), ce qui permet d'imposer un potentiel et donc d'effectuer un greffage électrochimique à la surface du quartz en suivant la prise de masse correspondante.

2.1.1. L'appareillage

La microbalance à cristal de quartz utilisée lors de ces travaux est un modèle QCA 922 (Seiko EG&G, Princeton Applied Research). Les quartz utilisés sont recouverts de carbone (aspect miroir), ils ont une fréquence de vibration de 9.2MHz, et ont été fournis par la société Biologic.



3. Les techniques de caractérisation spectroscopique

3.1. La spectroscopie de photoélectron X (XPS)

3.1.1. Principe

La spectroscopie de photoélectron X est une technique de caractérisation de surface qui exploite l'effet photoélectrique mis en lumière par Einstein en 1905 (Figure 2.6).

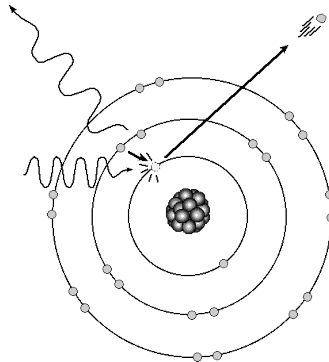


Figure 2.6 : Effet photoélectrique.

Lorsqu'un atome ou une molécule absorbe un photon de rayonnement X, il reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Un électron est alors éjecté afin de permettre à l'atome de retourner à son état de stabilité initiale. Lors du processus, l'électron prend la totalité de l'énergie du photon pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. Ainsi, l'énergie cinétique (KE) de l'électron émis est dépendante de l'énergie du photon induit ($h\nu$) et de l'énergie de liaison (BE)

$$KE = h\nu - BE$$

Cette énergie de liaison (BE) dépend de différents facteurs :

- l'élément duquel est émis l'électron (C, N, O, ...);
- l'orbitale de laquelle est éjecté l'électron (1s, 2p, ...);
- l'environnement chimique de l'atome qui émet l'électron (-C=O, -C-OH, -CH₃...).

De cette manière, en mesurant l'énergie cinétique des électrons émis, la spectrométrie XPS permet de déterminer quels sont les éléments présents sur la surface du matériau, leur état chimique ainsi que leur environnement au sein du matériau.

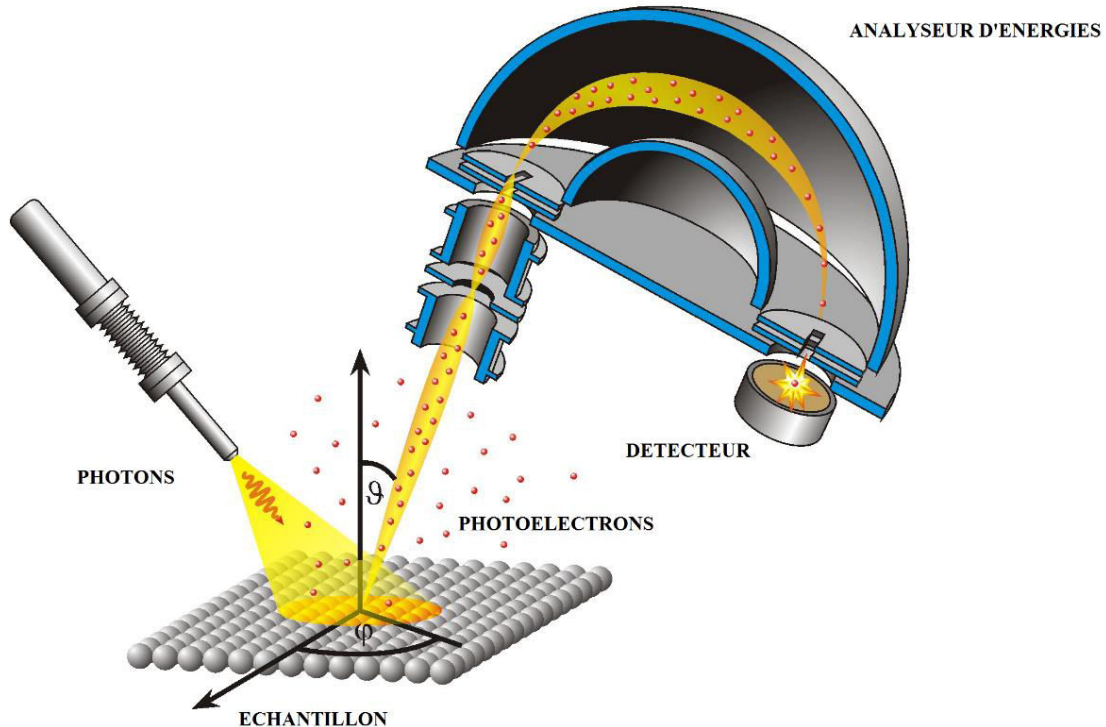


Figure 2.7 : Schéma de principe de la spectroscopie de photoélectron X.

3.1.2. Conditions expérimentales

L'XPS utilisé pendant ces travaux est un modèle KRATOS AXIS NOVA. La source de rayons X monochromatique est composée d'une anode Al émettant des radiations $K\alpha$, les photons émis possèdent une énergie $h\nu$ de 1486.6 eV. Les spectres ont été réalisés à un angle de 90° , en utilisant un spot de 0.7×0.3 mm à une pression inférieure à 10^{-8} mbar. Les spectres haute résolution ont été réalisés avec un pas de 0.1 eV et une énergie passante de 20 eV. L'ensemble des spectres a été calibré à partir de la composante graphitique du signal C1s en fixant l'énergie du C1s à 284.5 eV. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Casa XPS. Une ligne de base de Shirley a été utilisée, c'est une pseudo fonction de Voigt combinant les fonctions Gaussienne et Lorentzienne. Pour chaque élément, les facteurs de sensibilité sont de 2.93 pour O1s, 1.78 pour N1s, 1 pour C1s, 4.43 pour F1s, et 1.69 pour Cl2p.

4. Les techniques de caractérisation microscopique

4.1. La microscopie à force atomique

4.1.1. Principe

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie permettant d'imager la surface d'un échantillon avec une très haute résolution en hauteur.⁵

Le principe de cette technique est le suivant : le levier sur lequel la pointe est fixée est amené au proche de la surface, les distances de travail sont alors tellement petites (de l'ordre du nanomètre) que des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Ces forces sont dépendantes de la distance pointe/surface, ainsi le levier subit dans un premier temps des forces attractives puis dans un second temps des forces répulsives (Figure 2.8). Le dispositif étant capable d'amplifier les variations locales de ces forces, il permet une cartographie de force à l'échelle atomique qui est image de la topographie de la surface.

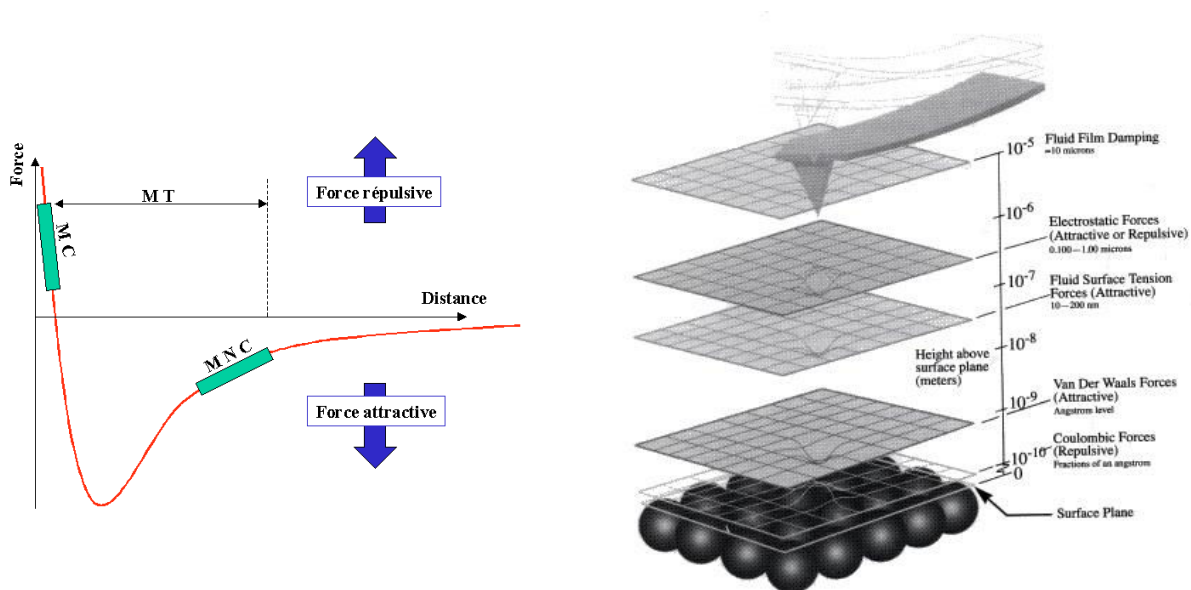


Figure 2.8 : (Gauche) Evolution de la force d'interaction en fonction de la distance pointe/échantillon ; (Droite) Schématisation des différentes force mises en jeu lors de l'approche de la pointe sur la surface.

4.1.2. Le mode de fonctionnement

Il existe différents modes de fonctionnement en AFM, les principaux sont : le mode contact, le mode non-contact, et le mode tapping. Lors de nos études, seul ce dernier mode a été utilisé car contrairement au mode contact, il exerce de très faibles forces sur la pointe et permet de ne pas déformer la structure des films organiques lors de l'étude. Dans ce mode, la

surface est imagée en faisant vibrer le levier à sa fréquence de résonance. Ainsi, lorsque les forces d'interaction pointe/surface sont modifiées, la fréquence et l'amplitude d'oscillation du levier subissent une variation qui peut être exploitée afin d'obtenir une information sur la topographie de l'échantillon (Figure 2.9).

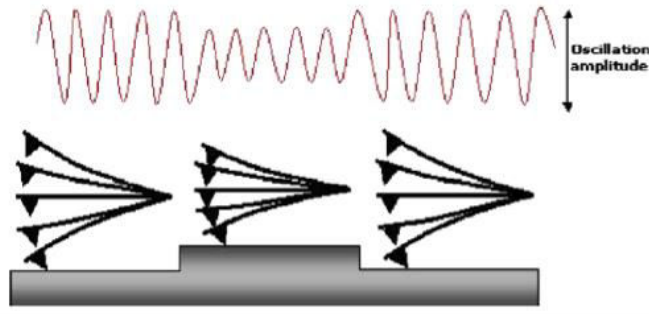


Figure 2.9 : Schématisation de la variation d'amplitude du levier suite à une modification de la topographie.

4.1.3. Les AFM utilisés

Deux types d'AFM ont été utilisés lors de ces travaux de thèse. L'un est un microscope 3100 de Digital Instruments Dimension (en Nouvelle Zélande), l'autre est le nouveau microscope Nano-Observer de CSInstrument distribué par Scientec (à MOLTECH Anjou) (Figure 2.10).



Figure 2.10 : (Gauche) AFM Digital instruments Dimension modèle 3100, (Droite) AFM CSInstrument modèle Nano-Observer.

Les mesures topographiques ont été réalisées en mode tapping avec une pointe silicium NSC 14 de la marque Ultrasharp possédant des fréquences de résonances modérées (150 - 200 kHz). Les images ont été collectées avec une haute résolution (512 lignes par échantillon) et une vitesse de balayage de 0.5 ligne par seconde sous atmosphère ambiante. **Chaque mesure a été renouvelée au minimum 2 fois afin de s'assurer de la reproductibilité.** Le traitement d'images a été réalisé à l'aide du logiciel Gwyddion.

4.2. La méthode de « scratching »

Cette technique consiste à retirer le film organique présent sur la surface du substrat afin d'obtenir une information sur son épaisseur. Elle se réalise en deux étapes :

- on impose une force importante sur la pointe AFM afin de retirer le film organique présent sur le substrat (Figure 2.11 gauche).
- on effectue un scan perpendiculaire à la rayure afin d'en mesurer la profondeur et ainsi obtenir une information sur l'épaisseur du film (Figure 2.11 droite).

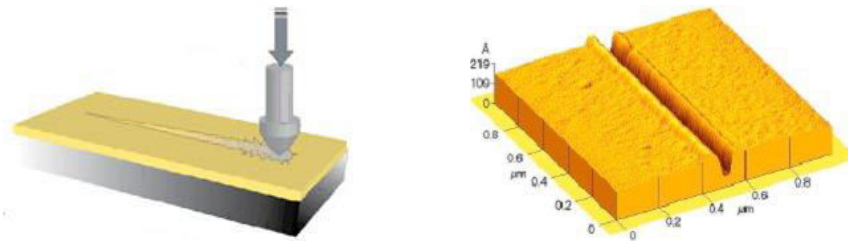


Figure 2.11 : (Gauche) Rayure d'un film organique déposé sur un substrat. (Droite) Image 3D d'une rayure réalisée par scratching d'un film organique déposé sur un substrat.

4.2.1. La pointe de scratching

La technique du scratching a été réalisée à l'aide d'une triple pointe en silicium NSC 12 de la marque Ultrasharp (Figure 2.12). Les pointes ont respectivement une longueur de 300, 350, et 250 μm avec des fréquences de résonance de 28, 21, et 41 Hz.

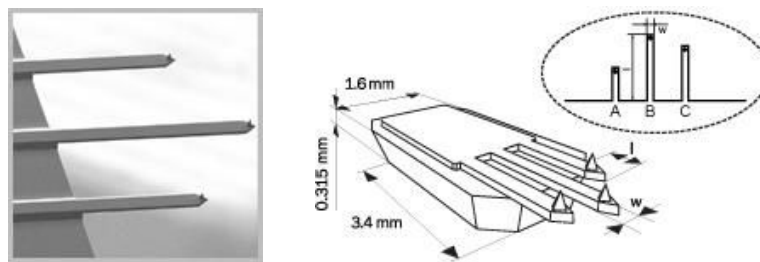


Figure 2.12 : Triple pointe AFM modèle NSC 12 – Ultrasharp.

Lors de cette mise en œuvre, le système optique de l'AFM est focalisé sur la plus petite pointe, de manière à ce que la plus longue entre fortement en contact avec le film présent sur la surface et permette de le retirer efficacement. Après la réalisation du scratch, une sonication de la surface est réalisée afin de retirer les débris produits par la rayure. La surface est ensuite imagée par la technique standard présentée précédemment.

4.3. Les surfaces de PPF

Le carbone vitreux est couramment utilisé comme matériau d'électrode. Cependant, sa surface possède une forte rugosité et ne permet pas de sonder l'épaisseur de films nanométriques par la méthode de scratching que nous venons de voir. Dans le but de réaliser ce type d'étude, une alternative au carbone vitreux a été développée par McCreery⁶ et le groupe de Kinoshita.⁷ Ils ont montré qu'un film carboné de rugosité inférieure au carbone vitreux (moins de 0.5 nm) (Figure 2.13) peut être obtenu par pyrolyse d'un film de résine photosensible.

Ces films PPF (Photoresist Pyrolysed Film) peuvent être utilisés comme substrats carbonés dans les études électrochimiques et de microscopie à champ proche⁸. En effet, ils fournissent une surface plus lisse, mais aussi de très bonnes propriétés électroniques et une réactivité chimique/électrochimique quasi-similaire au carbone vitreux. Ils sont reconnus pour avoir une faible teneur en oxygène, ce qui est un atout puisque le rapport oxygène/carbone influe sur le taux de transfert d'électrons de certaines sondes redox⁶

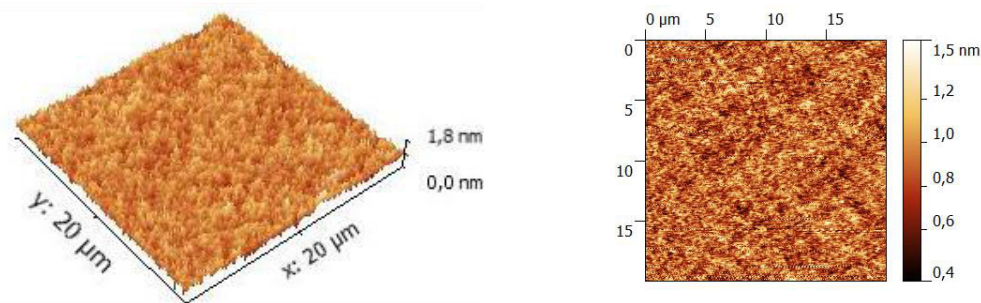


Figure 2.13: (Gauche) Image AFM 3D et (Droite) image AFM 2D, d'une surface de PPF native.

Pour réaliser ces surfaces, une fine couche de résine photosensible est étalée sur un substrat puis pyrolysée dans un four tubulaire. Le mode opératoire est le suivant (Figure 2.15) :

- Un « wafer » de silicium (Si (100)) est découpé en plaques de 1.5 cm x 1.5 cm à l'aide d'une pointe diamant. Les plaques sont ensuite nettoyées par sonication dans des bains successifs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol.
- Après séchage à l'azote, quelques gouttes de résine photosensible (AZ 4620 (Clariant)) sont déposées sur les plaques puis « spincoatées » à 3000 tr/min pendant 30 secondes dans une chambre noire. Les échantillons sont chauffés à 100 °C pendant 10 minutes afin d'éliminer l'excès de solvant, puis de nouveaux « spincoatés » à 3500 tr/min pour déposer une seconde couche de résine.
- Après un second chauffage à 100 °C pendant 10 minutes, les plaques sont placées dans une nacelle en quartz puis dans un four tubulaire. Un flux d'argon/hydrogène

(95/5) est mis en circulation 10 minutes avant de lancer le programme de chauffage afin de purger le système. La présence d'hydrogène est important ; il a en effet été montré que le taux d'oxygène présent au sein du substrat est fortement diminué lorsque la pyrolyse est réalisée en présence de ce gaz réducteur.⁶

- Après avoir purgé le système, le programme de chauffage est lancé en prenant garde que le flux d'argon/hydrogène de $2500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ circule correctement. La figure 2.14 présente ce programme.

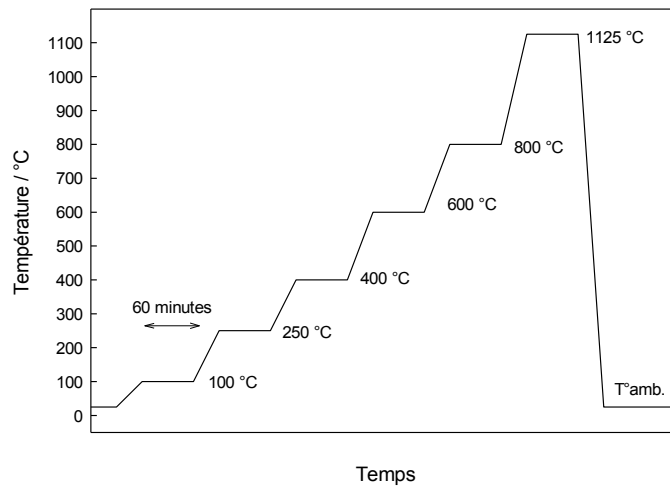


Figure 2.14 : Programme de chauffage du four tubulaire.

- Après ce programme, on laisse refroidir lentement les échantillons jusqu'à température ambiante, sous un flux d'argon/hydrogène réduit à $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
- Les échantillons sont ensuite stockés sous vide jusqu'à leur utilisation.

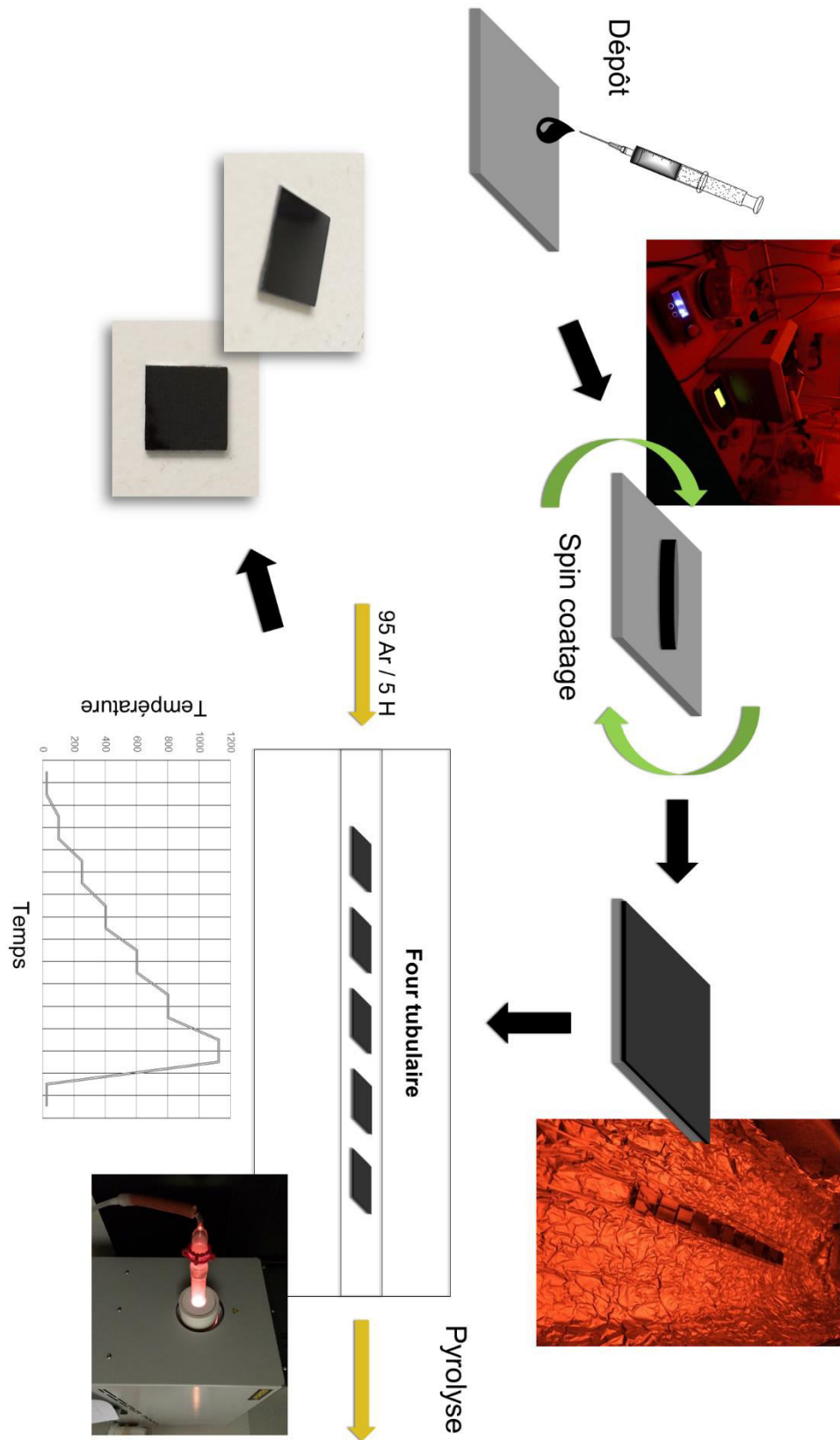


Figure 2.15 : Schéma du mode opératoire.

5. Références

1. Orazem, M. E.; Tribollet, B., Electrochemistry. In *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc.: **2008**; pp 73-96.
2. Creager, S. E.; Wooster, T. T., A New Way of Using Ac Voltammetry to Study Redox Kinetics in Electroactive Monolayers. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 4257-4263.
3. Li, J.; Schuler, K.; Creager, S. E., A Generalized Equivalent-Circuit Model for Electroactive Monolayers Exhibiting a Fixed Redox Potential and a Distribution of Electron-Transfer Rate Constants I. Square Distributions. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 4584-4588.
4. Pauporté, T.; Lincot, D., Microbalance À Cristal De Quartz. *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques* **2006**, base documentaire : TIB388DUO.
5. Rivoal, J.C. ; Frétygnry, C., Microscopie À Force Atomique (AFM). *Techniques de l'ingénieur Mesures tridimensionnelles et états de surface* **2005**, base documentaire : TIB409DUO.
6. Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M., Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 277-282.
7. Kostecki, R.; Song, X.; Kinoshita, K., Electrochemical Analysis of Carbon Interdigitated Microelectrodes. *Electrochemical and solid-state letters* **1999**, *2*, 465-467.
8. Brooksby, P. A.; Downard, A. J., Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038-5045.

CHAPITRE III

Mise au Point d'une Stratégie de Contrôle du Greffage par Réduction de Sels de Diazonium

Après sélection du piègeur de radicaux le mieux adapté à notre approche, l'objectif sera d'évaluer son impact sur le greffage de l'ion 4-nitrobenzènediazonium. L'étude d'électroactivité ainsi que la caractérisation morphologique (AFM) et chimique (XPS) des films réalisés permettront de cerner la cinétique du piégeage radicalaire et d'identifier les conditions d'un bon contrôle du greffage.

1. Présentation de l'approche : le piégeage radicalaire

❖ Contexte

Le verrou majeur de la méthode de fonctionnalisation de surface, par réduction de précurseurs diazonium, reste le contrôle du greffage en raison des possibilités de polymérisation radicalaire consécutives à la réduction des espèces diazotées. Actuellement, nous avons pu voir que la limitation de la croissance des couches organiques est principalement réalisée par l'utilisation de précurseurs à fort encombrement stérique¹⁻² ou par le contrôle de la quantité de précurseurs à l'interface électrode/solution³. Lorsque l'on joue sur l'effet stérique pour limiter la croissance polymérique, des étapes de synthèse sont nécessaires pour préparer les précurseurs. L'utilisation de liquides ioniques est plus versatile mais cette approche ne permet pas, par nature, d'obtenir de strictes monocouches.

Au lieu d'agir sur la structure moléculaire des motifs d'intérêt, nous proposons d'intervenir directement au niveau du mécanisme de greffage afin d'obtenir une approche universelle permettant, d'une part, d'éviter la synthèse de précurseurs ou une méthodologie complexe, et d'autre part, d'étendre le contrôle du greffage à tous types de précurseurs diazonium.

❖ Le principe

Comme vu dans le chapitre bibliographique, l'attaque radicalaire est considérée comme le mécanisme principal du greffage et de la croissance du film organique sur le substrat. Cette croissance peut être scindée en deux étapes (Figure 3.1):

- réduction du cation aryldiazonium en radical aryle (1), puis couplage avec la surface conduisant à un motif immobilisé sur le substrat ;
- attaque des motifs aryles greffés par les radicaux aryles produits (2).

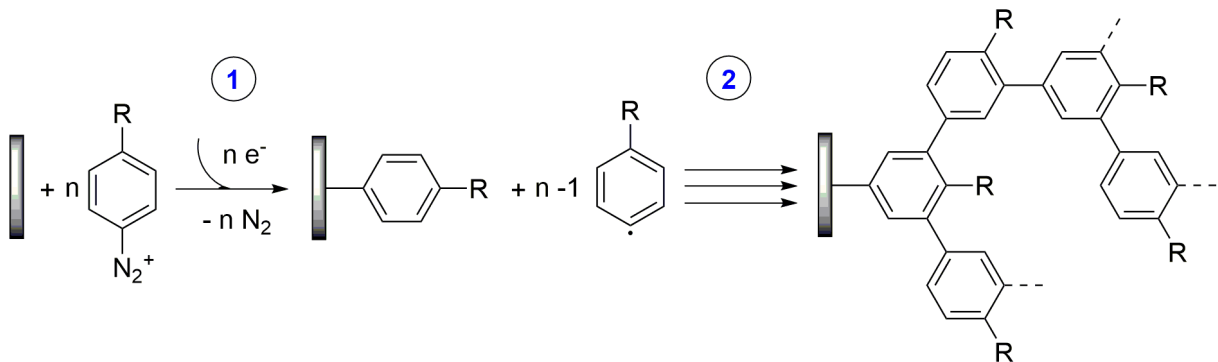


Figure 3.1 : Schématisation du greffage (1) et de la croissance de la couche (2).

Le couplage entre la surface et le radical ayant lieu à l'interface électrode/solution, il est probable que la cinétique de greffage direct (1) sur la surface soit favorisée par rapport au processus de polymérisation radicalaire qui mène à la multicouche (2). Nous envisageons donc d'exploiter cette différence de cinétique en utilisant une quantité appropriée de piègeurs afin d'agir sur le mécanisme de polymérisation sans inhiber le mécanisme de couplage direct avec la surface. De cette manière le greffage pourrait être contrôlé de façon à atteindre, dans l'idéal, un film de type monocouche (Figure 3.2).

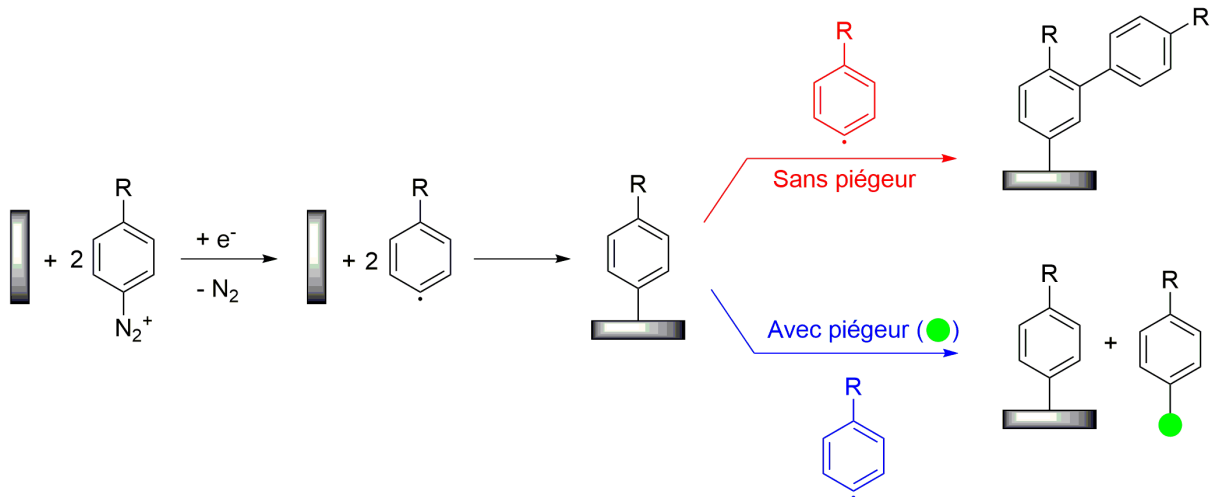
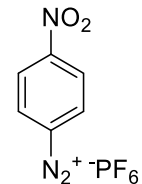


Figure 3.2 : Schématisation de la stratégie mise œuvre pour contrôler le greffage par l'utilisation de piègeurs de radicaux.

❖ Un précurseur diazonium de référence

Les premières études ont été menées avec un sel de diazonium commercial dont le comportement électrochimique est déjà parfaitement décrit dans la littérature : l'ion 4-nitrobenzènediazonium (4-NBD).

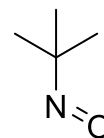


Il a été montré que ce sel de diazonium permet l'obtention d'un film dense à la surface de l'électrode et que les spécificités du groupement nitro présentés dans le chapitre bibliographique (p.41) peuvent être exploitées afin de caractériser les films greffés.

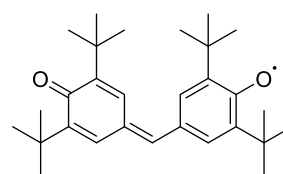
2. Étude de réactivité : choix du piègeur

Afin de choisir le piègeur de radicaux le mieux adapté à notre approche, plusieurs candidats ont été sélectionnés :

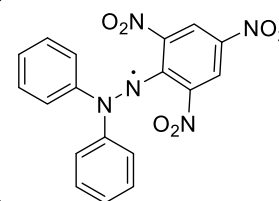
Le *2-Méthyle-2-nitrosopropane (MNP)*, utilisé comme spin-trap en résonance paramagnétique électronique (RPE)⁴, est également exploité comme régulateur dans les réactions de polymérisation radicalaire.⁵



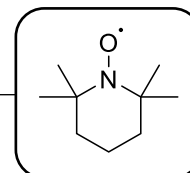
Le *galvinoxyl*, est principalement utilisé comme inhibiteur de radicaux libres en biologie.⁶



La *2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH)*, moniteur de réaction chimique impliquant des radicaux,⁷ il est également un étalon en résonance paramagnétique électronique.⁸



Le *(2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO)*, composé depuis longtemps utilisé pour réguler la polymérisation radicalaire (NMP).⁹



2.1. Étude électrochimique

Le greffage du sel de 4-NBD a été réalisé en absence puis en présence des différentes cibles présentées ci-dessus. La figure 3.3 présente le voltampérogramme obtenu pour la réduction du cation 4-NBD en absence de piègeurs.

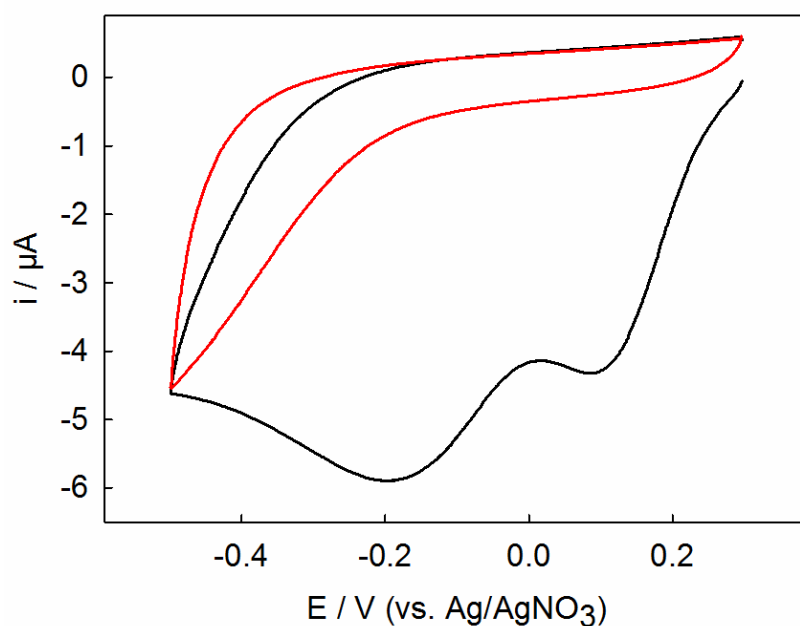


Figure 3.3 : Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD seul, (noir) 1er cycle, (rouge) 2ème cycle. Solution de 1 mM 4-NBD dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $v=50 \text{ mV/s}$. La concentration en AgNO_3 de l'électrode de référence est de 0.01M

Le voltampérogramme obtenu est similaire à ceux classiquement observés dans la littérature pour la réduction du cation de 4-NBD.¹⁰ Au premier balayage, un large système cathodique composé de deux vagues centrées à -0.1 V est attribué à la réduction du cation aryldiazonium en radical aryle. Le dédoublement des vagues (0.1 et -0.2 V) est discuté dans le chapitre bibliographique (p.37). La passivation observée lors du second cycle traduit la présence d'une couche organique sur la surface de l'électrode qui bloque le transfert électronique.

Cette étude a ensuite été renouvelée en présence d'un excès des différents piègeurs. La quantité de molécules greffées sur la surface devant être abaissée en présence des piègeurs, une passivation inférieure à celle précédemment observée figure 3.3 est attendue.

❖ Greffage en présence de (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO)

La figure 3.4 présente une comparaison des voltampérogrammes de greffage obtenus en absence (gauche) et en présence de TEMPO (droite).

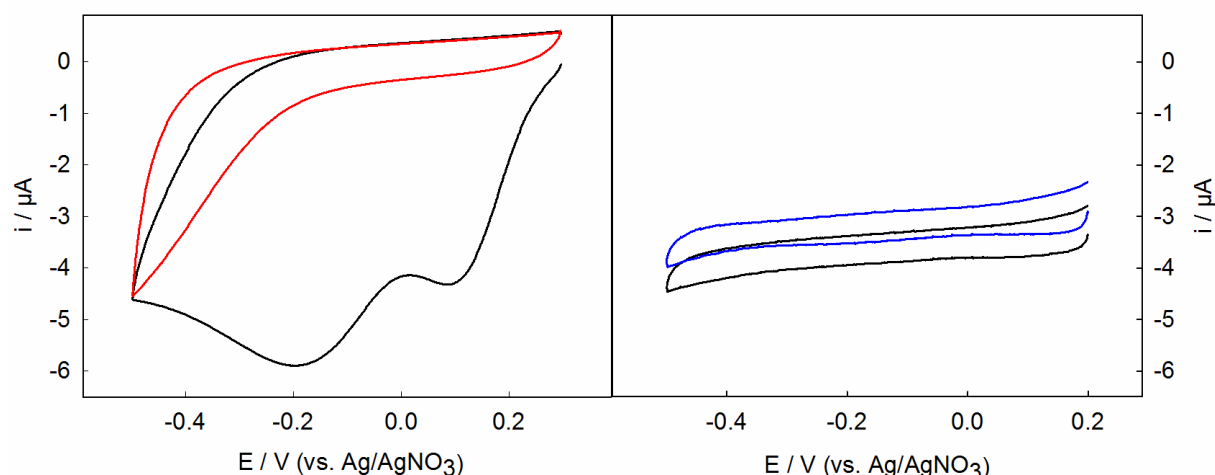


Figure 3.4 : (Gauche) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD seul, (noir) 1er cycle, (rouge) 2ème cycle ; (Droite) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD en présence de TEMPO, (noir) 1er cycle, (bleu) 2nd cycle. Solution de 1 mM 4-NBD en présence ou non de 2 mM TEMPO dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $v=50$ mV/s.

La présence de TEMPO provoque une disparition de la vague de réduction du 4-nitrobenzènediazonium dès le premier cycle, probablement due à une réaction du cation diazonium avec le radical aminoxyyle. Afin de confirmer cette hypothèse, l'étude voltampérométrique d'une solution de TEMPO en régime de diffusion convectif stationnaire, avant et après ajout de 4-NBD, est menée (figure 3.5).

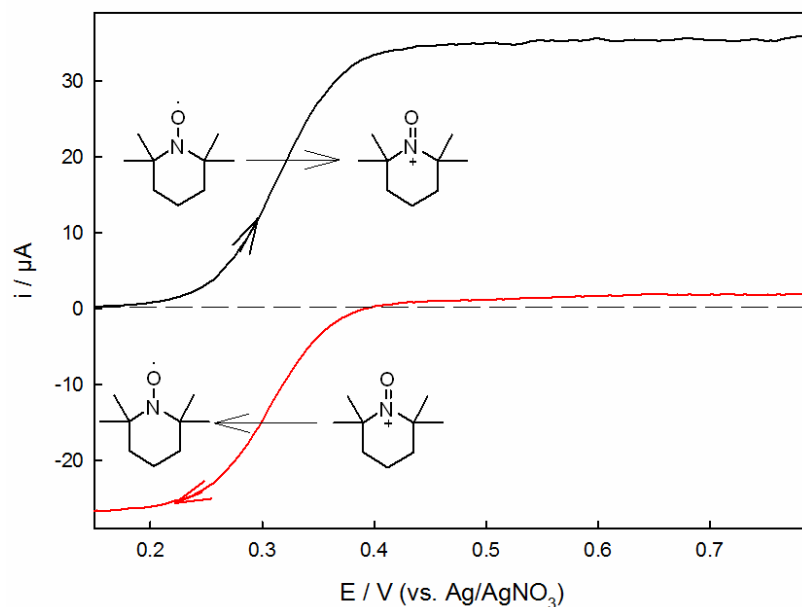


Figure 3.5 : Voltampérogramme hydrodynamique d'une solution de TEMPO, (noir) en absence de 4-NBD, (rouge) en présence de 4-NBD. Solution de 1 mM de TEMPO en présence ou non de 2 mM de 4-nitrobenzènediazonium dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $v=50$ mV/s, $\omega=6000$ tr/min

En absence de l'ion diazonium, une vague d'oxydation est observée à 0.32 V, elle correspond à l'oxydation du TEMPO en ion oxoammonium. Après ajout de 4-NBD, seule une vague de réduction est observée au même potentiel. Ce résultat traduit la transformation du TEMPO en oxoammonium et confirme qu'il réduit le 4-NBD, ce qui exclut son utilisation dans notre approche.

❖ Greffage en présence de *2-méthyle-2-nitrosopropane*

La figure 3.6 présente une comparaison des voltampérogrammes de greffage obtenus en présence (droite) et en absence (gauche) de 2-méthyle-2-nitrosopropane.

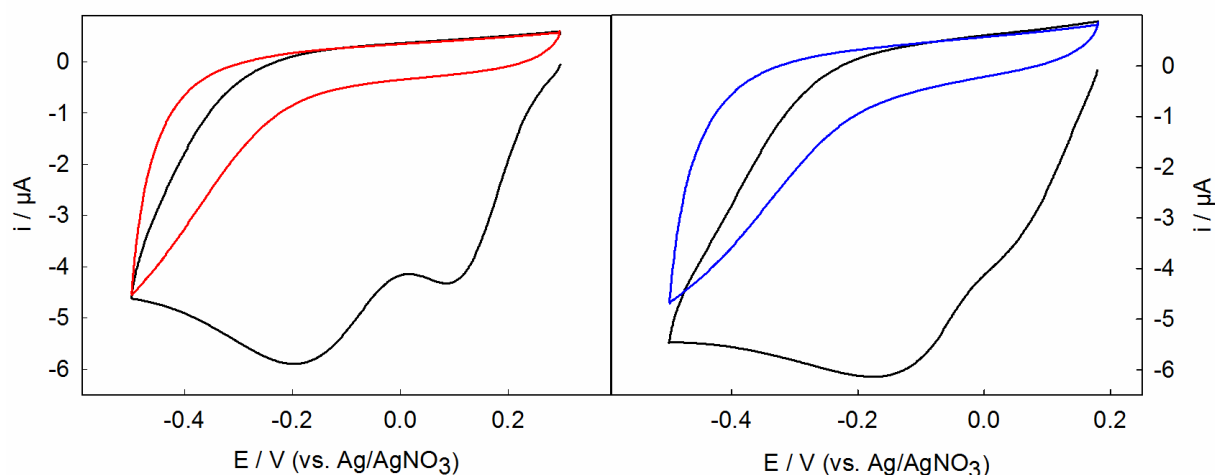


Figure 3.6 : (Gauche) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD seul, (noir) 1er cycle, (rouge) 2ème cycle. (Droite) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD en présence de 2-méthyle-2-nitrosopropane, (noir) 1er cycle, (bleu) 2ème cycle. Solution de 1 mM 4-NBD, 2 mM 2-méthyle-2-nitrosopropane dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $\nu=50 \text{ mV/s}$.

En présence de 2-méthyle-2-nitrosopropane, le voltampérogramme de greffage est légèrement modifié. La première vague de réduction à 0.1 V tend à disparaître tandis que celle à -0.2 V est inchangée. La passivation observée lors du second cycle ne semble pas être impactée malgré la présence d'un excès du piègeurs (2 mM). Cela traduirait une diminution de l'effet catalytique qu'à la surface sur la réduction du cation diazonium. La passivation similaire enregistrée, en présence et en absence de 2-méthyle-2-nitrosopropane, démontre une inefficacité du piègeur pour la capture des radicaux formés.

❖ Greffage en présence de *Galvinoxyl*

La figure 3.7 présente une comparaison des voltampérogrammes de greffage obtenus en présence (droite) et en absence (gauche) de *Galvinoxyl*.

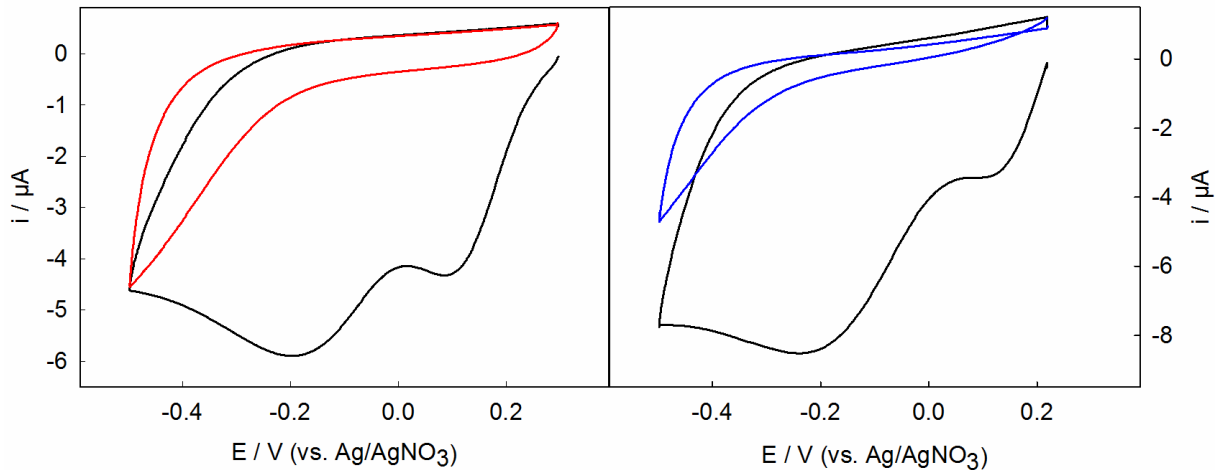
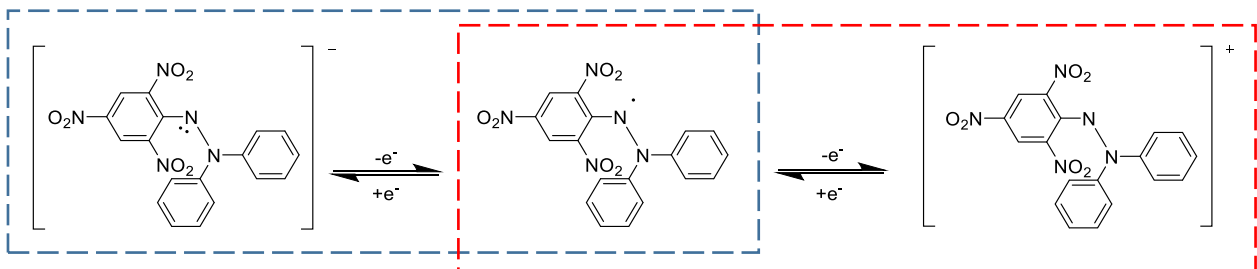


Figure 3.7 : (Gauche) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD seul, (noir) 1er cycle, (rouge) 2ème cycle ; (Droite) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD en présence de *Galvinoxyl*, (noir) 1er cycle, (bleu) 2nd cycle. Solution de 1 mM 4-NBD, 2 mM *Galvinoxyl* dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $v=50 \text{ mV/s}$.

En présence de *galvinoxyl*, le voltampérogramme de greffage est légèrement modifié. Comme observé précédemment pour le 2-méthyle-2-nitrosopropane, la première vague de réduction à 0.1 V tend à disparaître et la passivation n'est pas impactée malgré la présence d'un excès de piègeurs. Le *galvinoxyl* ne semble donc également pas être efficace dans le piégeage des radicaux aryles formés lors de la réduction des cations diazonium.

❖ Greffage en présence de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH)

Le radical DPPH est électroactif. Il peut être oxydé (en DPPH^+) ou réduit (en DPPH^-). Comme le montre la figure 3.8, les deux systèmes centrés respectivement à 0.4 V et 0.05 V, sont mono-électroniques et réversibles.



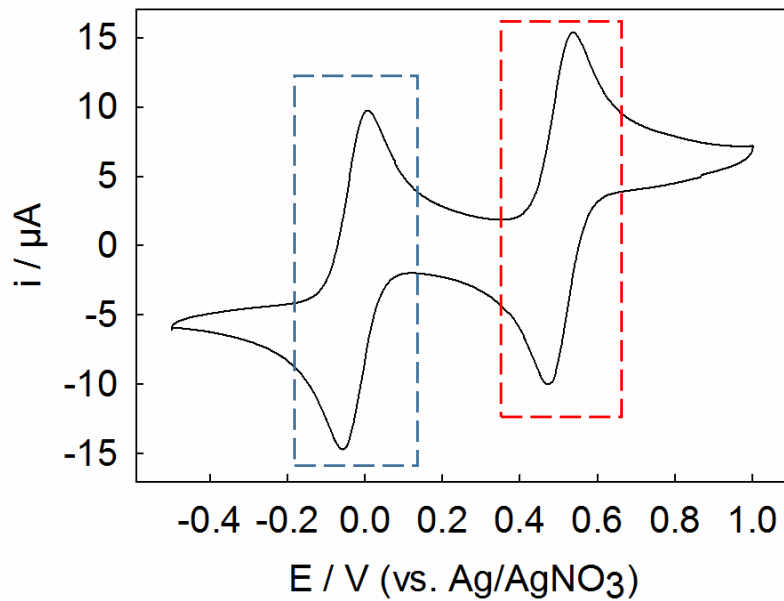


Figure 3.8 : Voltampéromogramme de la DPPH. Solution de 1 mM 2-diphényle-1-picrylhydrazyl dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $v = 50$ mV/s. $[AgNO_3]$ de l'électrode $Ag/AgNO_3$ est de 0.01M

Lorsque le greffage est réalisé en présence de DPPH, le voltampéromogramme est modifié (Figure 3.9). Les systèmes réversibles de la DPPH localisés à 0.5 V et -0.1 V se superposent au signal de réduction du cation diazonium localisé à 0.1 V. La réduction du cation diazonium intervient peu avant la réduction du DPPH, les vagues sont donc largement superposées. La passivation constatée lors du second cycle est beaucoup plus faible que celle observée pour les autres pièges. Cette observation indique probablement un abaissement du taux de greffage et reflète donc une meilleure efficacité du piègeur.

Le fait que les réductions de l'ion diazonium et du DPPH soient simultanées posent question quant à la présence effective du radical libre à l'interface électrode/solution. Ce point sera discuté à la lumière des résultats obtenus, en faisant varier la concentration de piègeurs en solution, plus tard dans ce chapitre.

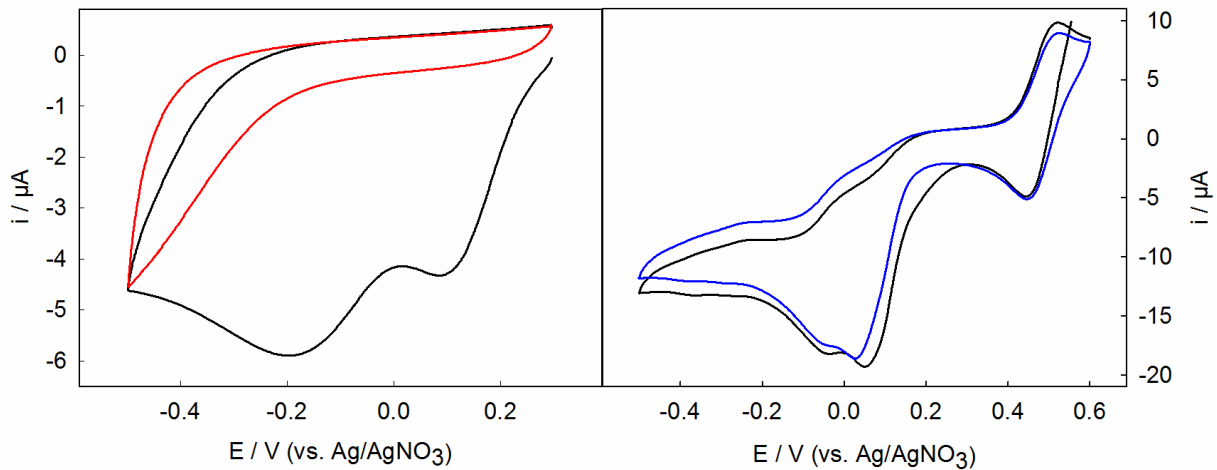


Figure 3.9 : (Gauche) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD seul, (noir) 1^{er} cycle, (rouge) 2^{ème} cycle. (Droite) Voltampérogramme de la réduction du 4-NBD en présence de DPPH, (noir) 1^{er} cycle, (bleu) 2^{ème} cycle. Solution de 1 mM 4-NBD en présence ou non de 2 mM DPPH dans 0.1 M NBu_4PF_6 /Acétonitrile, surface de carbone vitreux, $\nu=50$ mV/s.

2.2. Effet de la présence de piègeurs sur la nature des films organiques

Il semble que seule la DPPH ait un impact significatif sur la croissance de la couche. Afin de confirmer ce résultat, l'effet du piègeur sur les films organiques greffés a été étudié en exploitant le signal électrochimique caractéristique de la fonction nitrophényle.

❖ Greffage réalisé en absence de piègeurs

Pour un substrat modifié en absence de piègeur, le voltampérogramme présenté figure 3.10 est qualitativement semblable à ceux rapportées dans la littérature pour des surfaces modifiées par des motifs 4-nitrophényles.¹² On observe une vague cathodique à -0.9 V correspondant à la réduction de la fonction NO_2 . Cette réduction peut-être partielle, on obtient alors la fonction hydroxylamine par échange de 4 électrons (Figure 3.11 (1)), ou totale, conduisant à la fonction amine par échange de 2 électrons supplémentaires (Figure 3.11 (2)).

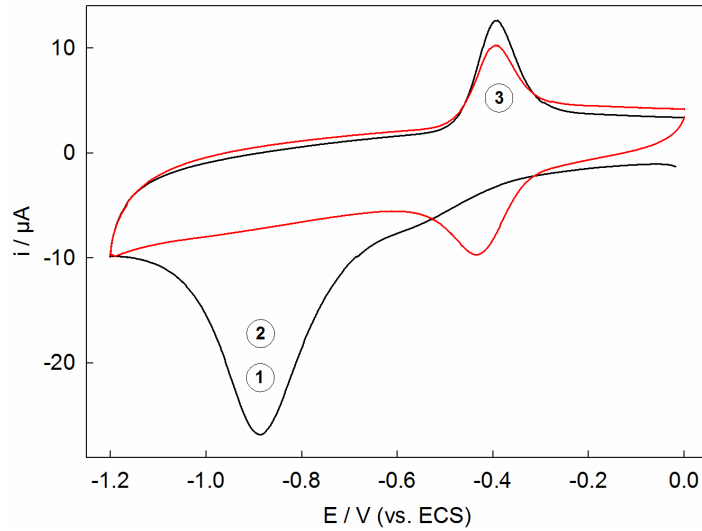


Figure 3.10 : Voltampérométrie d'une électrode de carbone vitreux modifiée par des motifs 4-nitrophenyles (noir) premier cycle, (rouge) second cycle. Solution de 0.1 M KOH, surface de carbone vitreux modifiée, $v=50$ mV/s.

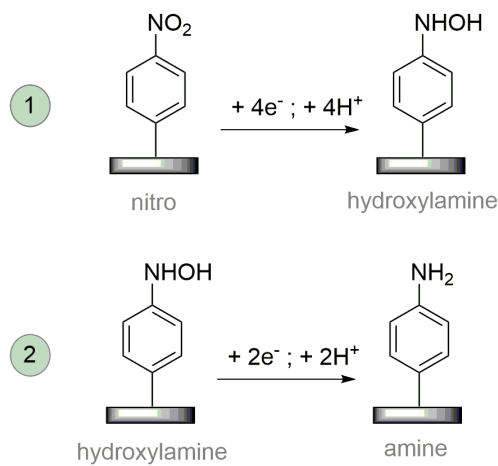


Figure 3.11 : Réduction du groupement nitro en fonction amine par l'intermédiaire hydroxylamine.

Dans le cas de la réduction partielle du groupement nitro en hydroxylamine, on constate l'apparition d'une vague anodique à -0.42 V qui correspond à l'oxydation du groupe hydroxylamine en nitroso (Ar-NO) :

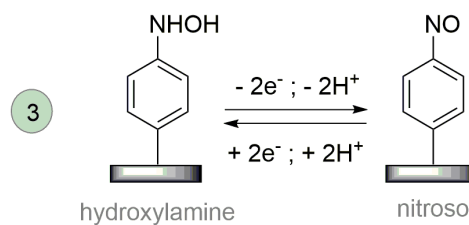


Figure 3.12 : Système du couple redox hydroxylamine/nitroso.

Ce couple électrochimique est réversible comme le montre le second cycle de voltampérométrie.

❖ Greffage réalisé en présence des différents piègeurs

La figure 3.13 présente une comparaison des voltampérogrammes obtenus pour les surfaces modifiées en présence d'un excès de 2-méthyle-2-nitrosopropane (gauche), de galvinoxyl (centre) et de DPPH (droite).

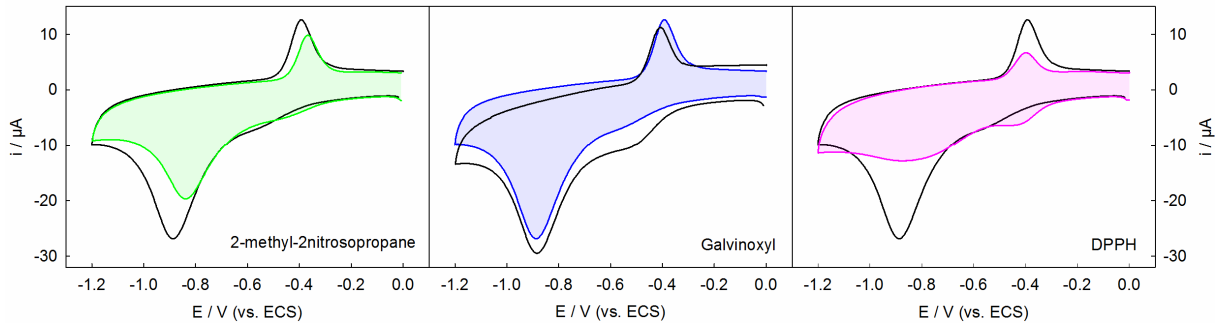


Figure 3.13 : (Gauche) Voltampérogramme d'une électrode de carbone vitreux modifiée par des motifs 4-nitrophényles en absence (noir) et en présence (vert) de 2 mM 2-méthyle-2-nitrosopropane. (Milieu) par des motifs 4-nitrophényles en absence (noir) et en présence (bleu) de 2 mM galvinoxyl. (Droite) par des motifs 4-nitrophényles en absence (noir) et en présence (violet) de 2 mM DPPH. Solution de 0.1 M KOH, surface de carbone vitreux modifiée, $v=50\text{mV/s}$.

La présence de 2-méthyle-2-nitrosopropane a pour effet de légèrement diminuer l'électroactivité du film, ce qui traduit une diminution du nombre de motifs nitrophényles immobilisés sur la surface. Cette baisse de concentration surfacique n'était pas évidente sur le voltampérogramme de greffage. Il est probable que la diminution du nombre de motifs greffés ne soit pas assez importante pour permettre l'observation d'une baisse de la passivation lors du second cycle de greffage.

La présence de galvinoxyl n'a, quant à elle, aucun effet sur l'électroactivité du film greffé, ce qui est en accord avec la passivation inchangée observée sur le voltampérogramme de greffage.

Contrairement aux autres piègeurs, le DPPH a pour effet de drastiquement diminuer l'électroactivité du film greffé. Ce résultat est en accord avec la faible passivation enregistrée lors du greffage et indique que son utilisation abaisse la quantité de molécules greffées. Il est à noter que la présence d'une légère vague cathodique à -0.45 V est attribuée à la présence résiduelle d'oxygène dans la solution d'étude. Cette hypothèse a été confirmée par l'enregistrement d'un voltampérogramme en condition parfaitement anaérobie (Figure 3.14), qui montre la disparition de la vague.

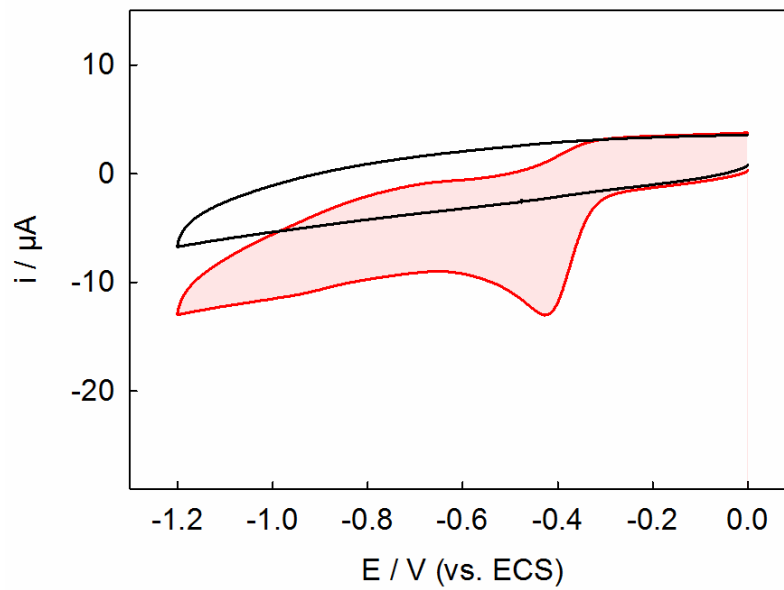


Figure 3.14 : Voltampérogramme d'une électrode de carbone vitreux native dans une solution aqueuse anaérobie (noir) et non dégazée (rouge). Solution de 0.1 M KOH, surface de carbone vitreux, $\nu = 50 \text{ mV/s}$.

Au bilan, des quatre piègeurs de radicaux testés, seul le DPPH provoque des variations significatives de la passivation et de l'électroactivité du film. Nous allons donc centrer l'étude sur son utilisation.

3. Étude du greffage en présence de DPPH

Afin de comprendre le rôle du DPPH sur le processus de fonctionnalisation et d'estimer les quantités nécessaires à mettre en œuvre pour contrôler la polymérisation radicalaire, le greffage par voltampérométrie cyclique a été étudié en présence de concentration croissante de DPPH. La figure 3.15 présente les voltampérogrammes obtenus.

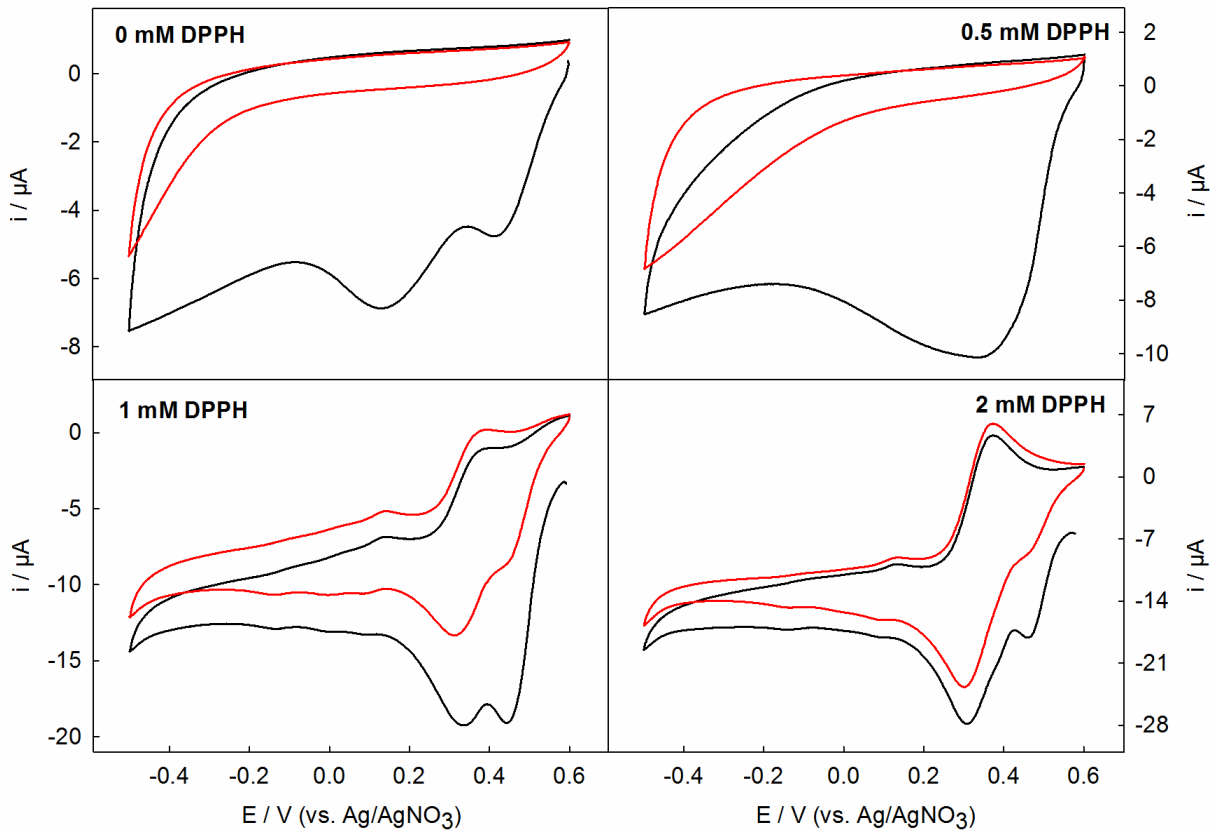


Figure 3.15 : Voltampérométrie cyclique des premiers (noir) et seconds (rouge) cycles de greffage, en absence et en présence de concentrations croissantes de DPPH. Solution de 1 mM 4-NBD en présence de n mM DPPH dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, surface de carbone vitreux, $v=50$ mV/s.

La présence de 0.5 mM de DPPH a pour effet de modifier légèrement la forme du voltampérométrie : les deux vagues cathodiques sont regroupées en une unique vague localisée à 0.3 V. La passivation observée lors du second cycle est légèrement plus faible que celle sans DPPH. L'ajout de 1 mM de DPPH provoque l'apparition du système DPPH/DPPH⁻ à 0.3 V et le léger décalage de la réduction du cation diazonium vers 0.45 V. Lors du second cycle, on constate clairement une diminution de la passivation. L'ajout de 2 mM de DPPH accentue les changements observés : l'intensité du système DPPH/DPPH⁻ à 0.3 V est accrue et la passivation enregistrée lors du second cycle est amoindrie.

L'ajout de concentrations croissantes de DPPH engendre une diminution progressive de la passivation enregistrée lors du second cycle, ce qui traduit une diminution de la quantité de molécules greffées et montre qu'il est possible d'agir sur la croissance des couches polyaryles.

3.1. Etude cinétique du dépôt

Un suivi *in situ* de prise de masse a été réalisé par microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM). La figure 3.16 présente le suivi gravimétrique enregistré pour le greffage du 4-NBD par voltampérométrie cyclique.

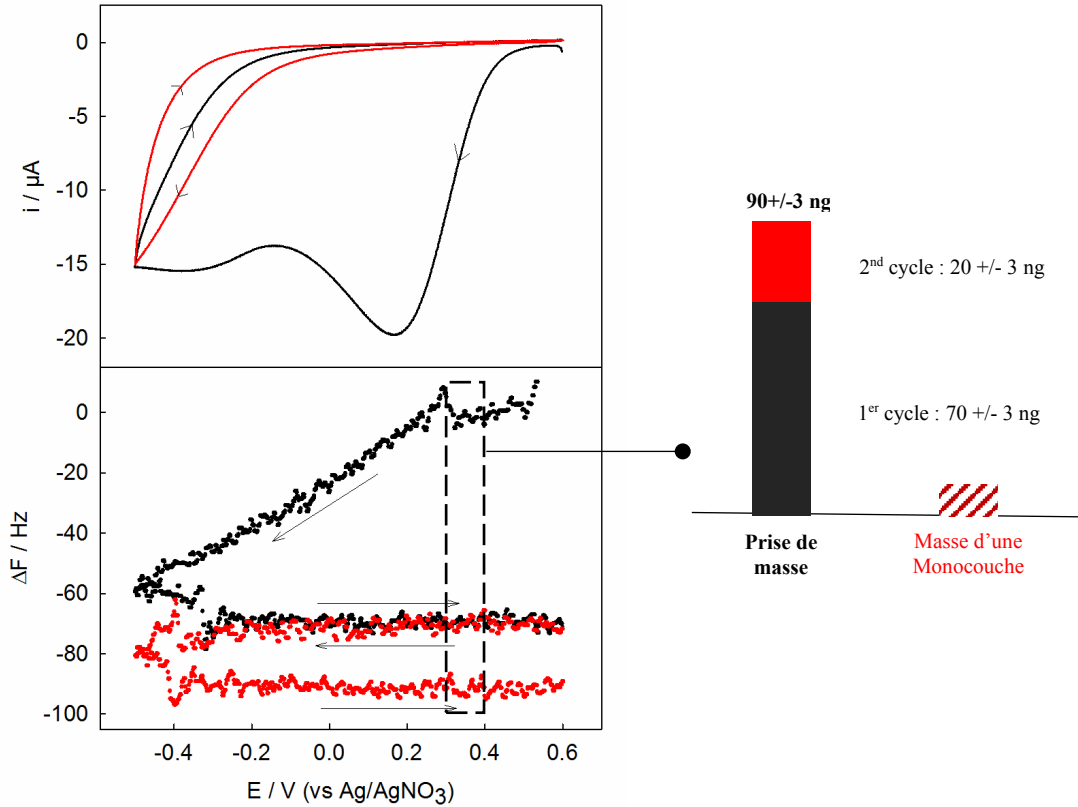


Figure 3.16 : (Haut) Voltampéromogramme de la réduction du 4-NBD seul, (noir) 1^{er} cycle, (rouge) 2^{ème} cycle. (Bas) Variation de la fréquence du quartz en fonction du potentiel, (noir) 1^{er} cycle, (rouge) 2^{ème} cycle. Solution de 1 mM 4-NBD dans 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$, quartz de carbone, $S=0.2 \text{ cm}^2$, $v=50 \text{ mV/s}$.

Pour des potentiels inférieurs à 0.3 V, une baisse de fréquence est observée parallèlement à la vague de réduction du 4-NBD, elle traduit un greffage sur la surface. Lors du second cycle, la baisse de la fréquence est nettement moins prononcée en raison de la passivation progressive de l'électrode.

Après deux cycles la fréquence a chuté de $90 \pm 3 \text{ Hz}$. Selon l'équation (1) cette baisse correspond à un taux de recouvrement d'environ $36 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Ces données correspondent à une polymérisation importante sur la surface et concorde avec les résultats reportés dans la littérature pour le greffage de sels de 4-aminobenzyle diazonium et 4-(2-aminoéthyle)benzène diazonium sur quartz de carbone ($10 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$).¹³

3.1.1. Impact de la présence de DPPH

L'étude a été renouvelée en chronoampérométrie à potentiel contrôlé (-0.5V). Ce protocole permet de mieux contrôler les paramètres expérimentaux régissant le greffage (temps, potentiel) et nous assure d'atteindre un palier maximum de greffage. Les mesures sont réalisées comme suit :

1. Le quartz est immergé dans la cellule de mesure contenant la solution de greffage pendant une période de stabilisation de quelques secondes. Durant cette période, la fréquence d'oscillation du quartz est constante.
2. Un potentiel de -0.5 V est imposé au quartz.

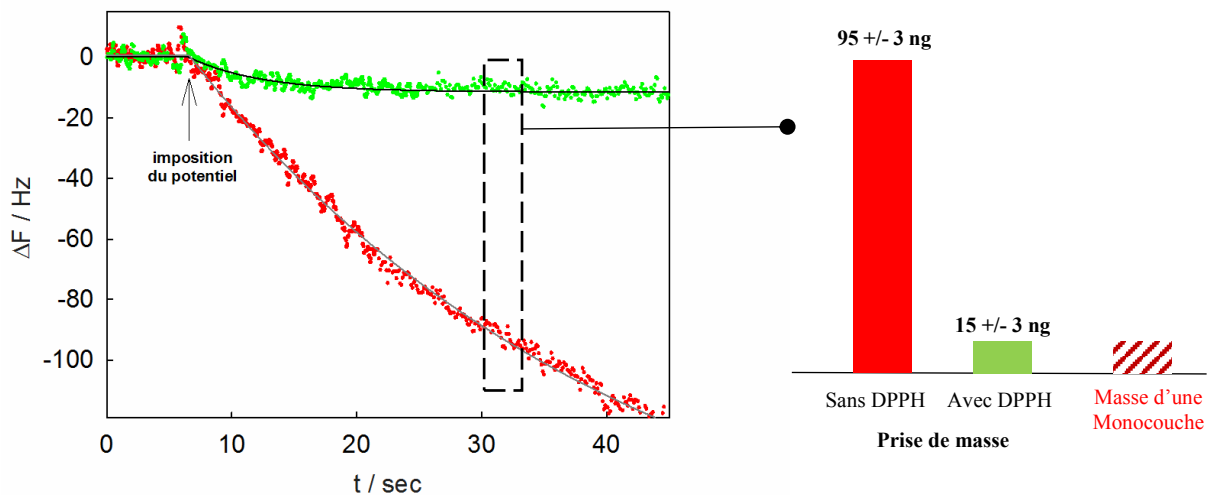


Figure 3.17 : Variation de la fréquence du quartz en fonction du temps, (rouge) sans DPPH, (vert) avec DPPH. Solution de 1 mM 4-nitrobenzènediazonium en présence ou non de 1 mM DPPH dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, quartz de carbone, potentiel imposé de -0.5 V.

En absence de DPPH, la prise de masse est importante et continue, avec une vitesse de dépôt de $0.39 \times 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ aux temps initiaux. Cette valeur est de l'ordre de celles observées pour le greffage de motifs 4-aminophényles et 4-(2-aminoethyl)phényles sur un substrat carboné (respectivement 0.29 et $0.25 \times 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$).¹³ Après 30 secondes, une prise de masse de $95 \pm 3 \text{ ng}$ est obtenue, soit un taux de recouvrement d'environ $38 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette valeur montre bien que l'on forme une multicouche de motifs nitrophényles à la surface du quartz.

En présence d'un équivalent de DPPH l'évolution est différente. La prise de masse, beaucoup plus lente ($0.16 \times 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ aux temps initiaux), se stabilise après 20 secondes de greffage à une valeur d'environ $15 \pm 3 \text{ ng}$. Cette masse correspond à un taux de

recouvrement d'environ $6 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, ce qui est de l'ordre du taux de recouvrement théorique d'une monocouche de motifs nitrophényles.¹⁴

Au bilan, cette expérience confirme l'effet de la DPPH sur le greffage des radicaux aryles et montre que son utilisation autorise le contrôle de la quantité de matériau greffé.

3.2. Mise en évidence du piégeage radicalaire : validation de l'approche

Afin de confirmer la capture du radical aryle par la DPPH et de valider ainsi l'hypothèse de départ, l'isolement du produit de couplage est nécessaire.

3.2.1. Électrolyse prolongée à potentiel contrôlé

La réduction prolongée du 4-nitrobenzènediazonium a été réalisée en présence de deux équivalents de DPPH^a. Une électrode de grande surface (8 cm²) a été utilisée afin de produire une grande quantité de radicaux aryles. La présence d'un excès de DPPH joue un double rôle dans cette électrolyse :

- capter un maximum de radicaux afin d'obtenir le produit de couplage en quantité non négligeable ;
- empêcher la passivation de l'électrode afin d'assurer une production continue de radicaux.

Après une durée de 60 minutes d'électrolyse, trois milligrammes d'un produit de couplage ont été isolés par chromatographie sur colonne de silice.^b

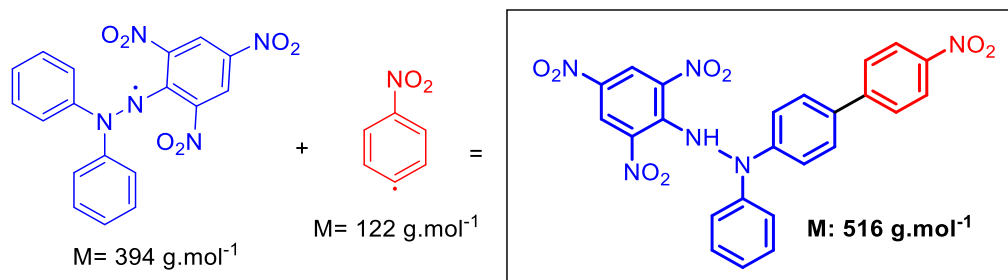
3.2.2. Identification du produit de couplage

Le spectre MALDI du produit de couplage isolé (fourni en annexe p.215) révèle un unique pic à $m/z = 517.7$. Cette masse est en accord avec la capture d'un motif nitrophényle ($M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$) par l'entité DPPH ($M = 394 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les spectres RMN ¹H et ¹³C fournis en annexe p.215-216 confirment la structure globale et indiquent une addition du radical nitrophényle sur une des positions du motif diphenylamine de la DPPH.

^a Solution de 1.9 mM de 4-nitrobenzènediazonium et de 3.8 mM de DPPH dans 0.1 M NBu₄PF₆/acétonitrile. Electrolyse réalisée à -0.5 V pendant 60 minutes sous agitation.

^b Après électrolyse, une quantité d'éthanol glacé est ajoutée au brut réactionnel afin de faire précipiter le sel de fond (NBu₄PF₆). Après filtration sous vide, le filtrat est purifié gel de silice (dichlorométhane/acétate d'éthyle 60/40) afin d'obtenir une poudre brune (3 mg).



Ce type de couplage a déjà été observé avec des radicaux phénols¹⁵ et nitro,¹⁶ il traduit la forte délocalisation de l'électron non apparié sur la structure biphenyle et est probablement responsable de sa forte réactivité. L'obtention de ce produit de couplage valide notre approche et confirme la capture du radical aryle par la DPPH.

4. Caractérisation du film organique greffé en présence de DPPH

Afin d'obtenir des informations sur leur électroactivité, leur topographie et leur composition chimique, les films organiques greffés ont respectivement été caractérisés par voltampérométrie, impédancemétrie électrochimique, AFM, et XPS.

4.1. Caractérisations électrochimique

4.1.1. Etude de l'effet passivant des couches organiques

Les surfaces modifiées ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans une solution équimolaire du couple redox ferrocyanure / ferricyanure. Cette sonde électrochimique bien connue permet d'apprécier l'effet passivant généré par la couche organique.

La figure 3.18 présente un cumul des voltampérogrammes enregistrés sur carbone vitreux natif et modifié par des motifs nitrophényles en absence et en présence de quantités croissantes de DPPH.

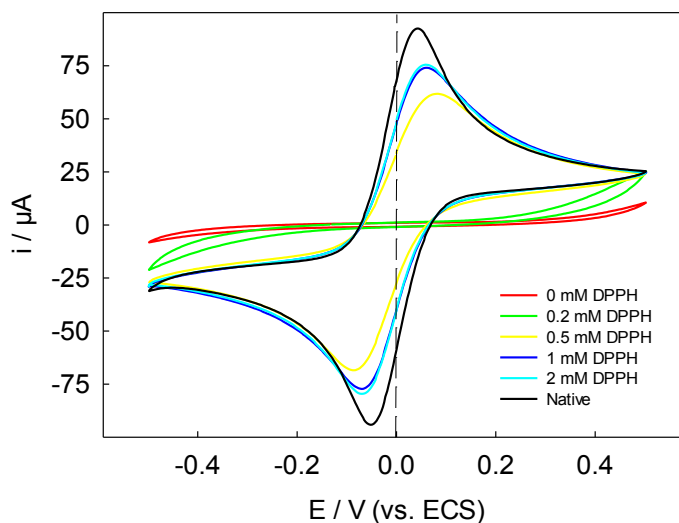


Figure 3.18 : Voltampérométrie cyclique d'une surface de carbone vitreux, native, modifiée en absence et présence de concentrations croissantes de DPPH, dans une solution équimolaire de 5 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ / 5 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ dans 0.1 M KCl, $v=50$ mV/s.

Pour l'électrode native, le système caractéristique du couple redox est localisé à 0 V¹⁷ et présente un écart pic à pic de 92 ± 2 mV. Comme attendu, la modification de l'électrode en absence de piègeurs provoque la disparition totale du système électrochimique.¹⁸⁻¹⁹

L'ajout de quantité croissante de DPPH engendre la réapparition du système, sans pour autant permettre l'obtention d'un signal similaire à celui de l'électrode native. Cette série d'expériences confirme la tendance observée sur les voltampérogrammes de greffage et semble indiquer que l'excès de DPPH ne permet pas de supprimer complètement le greffage.

4.1.2. Étude impédancemétrique de la couche organique

La résistance de transfert de charge induite par le film organique greffé a été étudiée par impédance électrochimique (cf. chapitre « Matériels et Méthodes » p.71 pour les paramètres utilisés).

La figure 3.19 (haut) représente les diagrammes de Nyquist obtenus pour des surfaces de carbone vitreux natives et modifiées par des motifs nitrophényles en absence et en présence de quantités croissantes de DPPH.

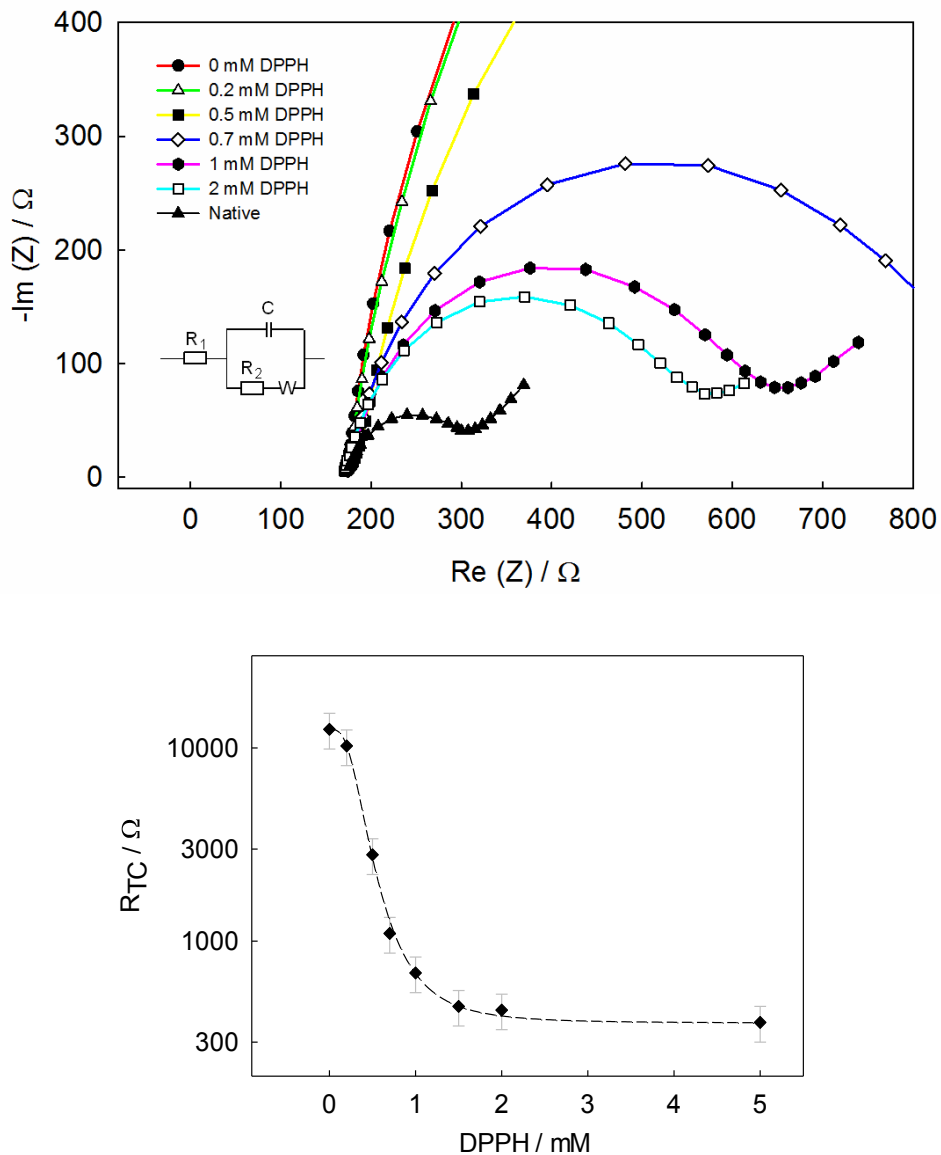


Figure 3.19 : (Haut) Diagramme de Nyquist d'une électrode native et modifiée en absence et présence de concentrations croissantes de DPPH. Réalisé au potentiel de 0V/Eoc. Solution 5 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ / 5 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ dans 0.1 M KCl. (Bas) Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration de DPPH.

L'électrode de carbone vitreux native présente une résistance d'environ 120 Ω correspondant aux valeurs annoncées dans la littérature pour ce type de substrat carboné (environ 100 Ω).^{10, 20} La fonctionnalisation de la surface a pour effet d'augmenter la résistance de transfert de charge à une valeur dépassant les 10 000 Ω . L'utilisation d'une quantité croissante de piègeurs pendant la fonctionnalisation engendre une diminution de la résistance induite par le film. En accord avec les mesures de passivation présentées ci-avant, la faible résistance de la surface native n'est pas retrouvée lors de l'utilisation d'un excès de DPPH.

La figure 3.19 (bas) présente cette évolution en fonction de la concentration de DPPH. Pour des concentrations inférieures à 1.5 mM DPPH, une baisse quasi linéaire de la résistance de transfert de charge est observée. En revanche, pour des concentrations supérieures à 1.5 mM on observe une stabilisation de la résistance à une valeur d'environ 420 Ω .

Cette évolution montre que l'utilisation de concentrations croissantes en DPPH permet de diminuer significativement l'effet passivant induit par les motifs greffés sur la surface. Cependant, malgré l'utilisation d'un excès de piègeurs, la résistance de l'électrode native n'est jamais atteinte. Ce résultat confirme la persistance d'un greffage quelle que soit la concentration du piègeur. La valeur de $420 \pm 90 \Omega$ à laquelle se stabilise la R_{TC} , inférieure à celles rapportées dans la littérature pour des films minces,^{18,21} est compatible avec la présence d'une couche de très faible épaisseur.

4.1.3. Réponse électrochimique du film

Comme expliqué dans la première partie de ce chapitre, les films greffés composés de motifs nitrophényles peuvent être étudiés électrochimiquement. Ainsi, l'exploitation du signal redox de la fonction nitro permet d'étudier l'électroactivité de la couche greffée et d'avoir accès au taux de recouvrement électrochimique.

❖ Choix du milieu d'étude

La réponse électrochimique des films nitrophényles est classiquement étudiée en milieu acide^{12, 22-23} mais il est également possible de l'étudier en milieu basique²⁴. La figure 3.20 représente les voltampérogrammes d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitrophényles, en absence de DPPH,^c en milieu acide et en milieu basique.

^c Les surfaces ont été fonctionnalisées par deux cycles de voltampérométrie cyclique de 0 V/Eoc à -0.5 V/Ref dans une solution de 1 mM 4-NBD dans 0.1 M NBu₄PF₆/acétonitrile, $v = 50$ mV/s.

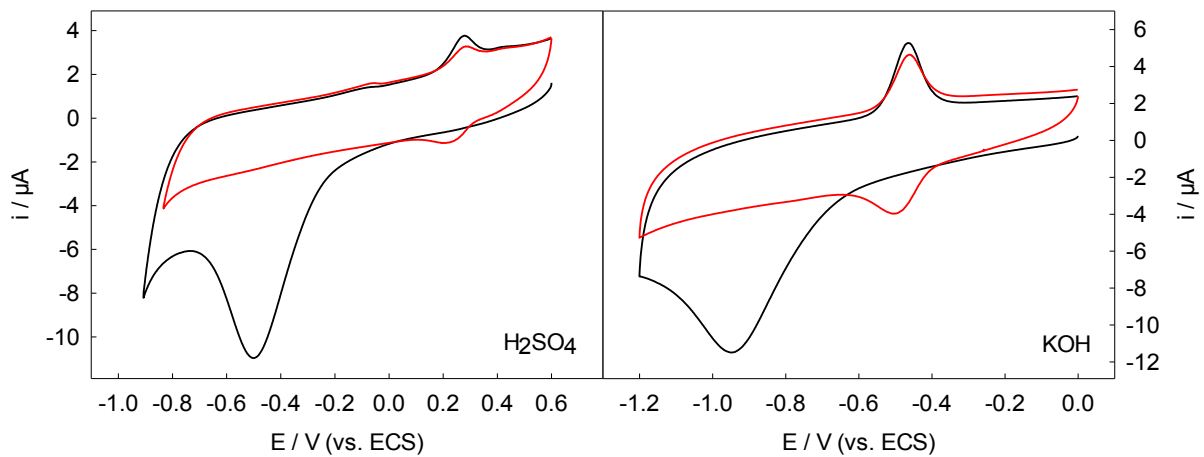


Figure 3.20 : Voltampérométries d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitro en absence de DPPH. (gauche) étude réalisée dans 0.1 M H_2SO_4 , (droite) étude réalisée dans 0.1 M KOH , $v=50$ mV/s.

On constate que la réponse électrochimique n'est pas transposable d'un milieu à l'autre. Le ratio entre la vague de réduction du groupe nitro et la vague d'oxydation de l'hydroxylamine est de 3,5 : 1 en milieu acide et 2 : 1 en milieu basique.

Le ratio 3,5 : 1 observé en milieu acide peut être expliqué par une réduction incomplète de la fonction nitro. La vague de ré-oxydation de la fonction hydroxylamine confirme l'absence de réduction totale de toutes les fonctions nitro de surface.

Le ratio 2 : 1 observé en milieu basique concorde avec un transfert de 4 électrons pour la vague cathodique et de 2 électrons pour la vague anodique. La réduction du nitro est donc stoppée à la formation de l'hydroxylamine et la totalité des motifs électroactifs est concernée.

En étudiant les films en milieu basique, nous pouvons directement avoir accès au taux de recouvrement en intégrant la vague de ré-oxydation de l'hydroxylamine.

❖ Détermination du taux de recouvrement par électrochimie

La figure 3.21 présente les voltampérométries de surface de carbone vitreux modifiées en absence et en présence de concentrations croissantes de DPPH.

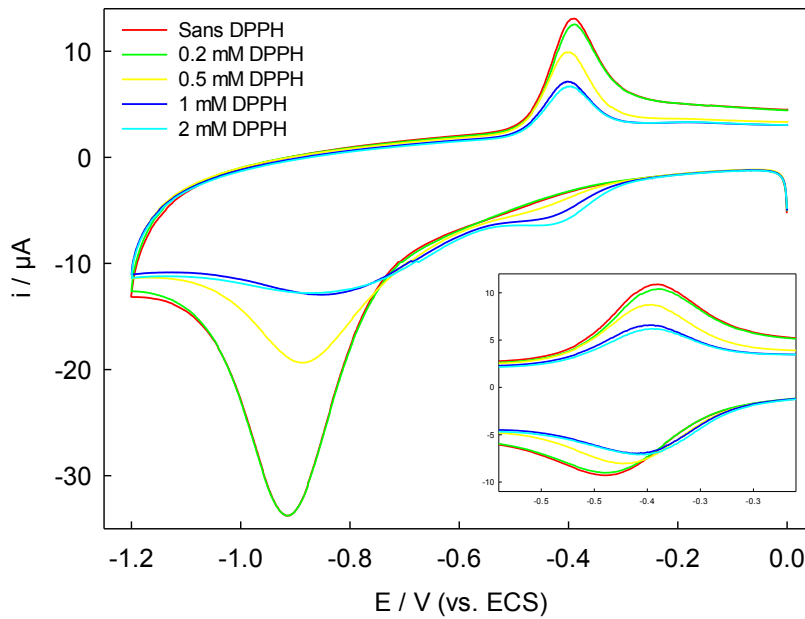


Figure 3.21 : Premier cycle de voltampérométrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée en présence de quantités croissantes de DPPH, inséré : second cycle de voltampérométrie cyclique. Solution d'étude 0.1 M KOH, $v=50$ mV/s.

Sans DPPH, la réduction du motif nitrophényle en hydroxylamine est observée à -0.9 V, sa ré-oxydation en fonction nitroso est obtenue à -0.4 V. Les pics du système réversible hydroxylamine/nitroso sont enregistrés lors du second cycle avec un écart pic à pic de 47 ± 2 mV. L'augmentation de la concentration en DPPH engendre une diminution de l'intensité de la vague de réduction de la fonction nitro ainsi que de l'écart pic à pic du système hydroxylamine/nitroso qui passe de 47 à seulement 4 ± 2 mV lorsque le piègeur est utilisé en excès.

Afin de s'assurer que la réduction de la fonction nitro est stoppée à la forme hydroxylamine et que la vague anodique du premier cycle est représentative de l'ensemble des motifs nitrophényles actifs, le ratio entre les deux vagues a été calculé en fonction de la concentration en DPPH (Tableau 3.1).

	Ratio	σ ratio
0 mM DPPH	2.11	0.01
0.5 mM DPPH	2.09	0.03
1 mM DPPH	2.06	0.04
2 mM DPPH	2.08	0.06

Tableau 3.1 : Ratios calculés entre la vague de réduction du nitro et la vague d'oxydation de l'hydroxylamine, ainsi que l'incertitude calculée pour chaque ratio.

On constate que pour chaque expérience le ratio 2 : 1 est respecté. Ainsi le taux de recouvrement obtenu à partir de l'intégration de l'aire sous la vague anodique est représentatif de l'ensemble des motifs quelle que soit la quantité de piègeurs utilisée.

En absence de piègeurs un taux de recouvrement de $17,5 \pm 2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ est calculé, cette valeur est en accord avec l'étude impédancemétrique réalisée précédemment et traduit la présence d'une couche épaisse sur la surface de l'électrode. L'écart pic à pic notable du système hydroxylamine/nitroso (i.e. 47 mV) confirme également la présence d'une couche importante sur la surface.

L'évolution observée figure 3.22 est similaire à celle de la résistance de transfert de charge. Entre 0 et 1 mM de DPPH on constate une chute linéaire du taux de recouvrement. Puis pour une concentration égale ou supérieure à 1 mM, un palier de stabilisation à une valeur de $6 \pm 0.9 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ est observé. Cette valeur est compatible avec une formation équivalente à une monocouche.¹⁴ L'écart pic à pic de 4 mV observé pour le système hydroxylamine/nitroso, très proche de la valeur théorique de 0 mV, confirme l'immobilisation d'une fine couche sur la surface de l'électrode.

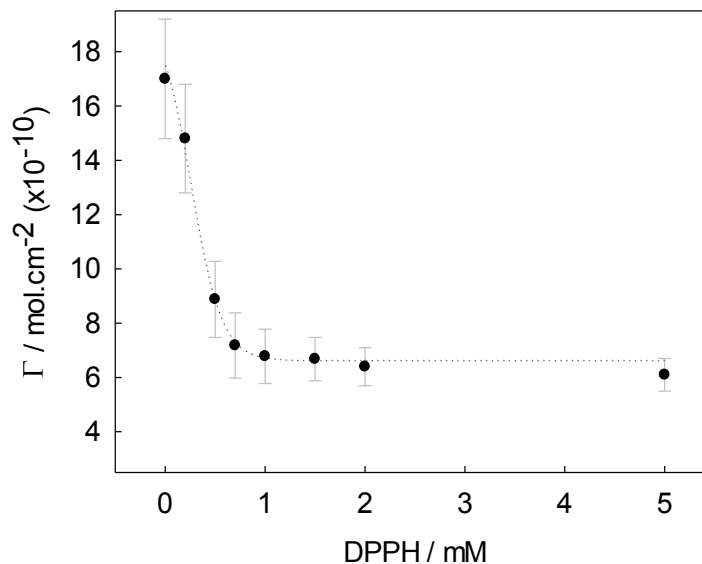


Figure 3.22 : Evolution du taux de recouvrement en fonction de la concentration de DPPH utilisé lors de la fonctionnalisation.

La persistance d'un greffage et la conservation d'un taux de recouvrement de $6 \pm 0.9 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, malgré l'utilisation d'un excès de DPPH (5 mM), est un fait remarquable. Cette évolution montre que la présence de piègeurs a un impact important sur la polymérisation radicalaire sans pour autant interférer avec le greffage sur le substrat.

Le schéma ci-dessous (Figure 3.23) condense les données obtenues pour un greffage mené en présence et en absence de piègeurs de radicaux.

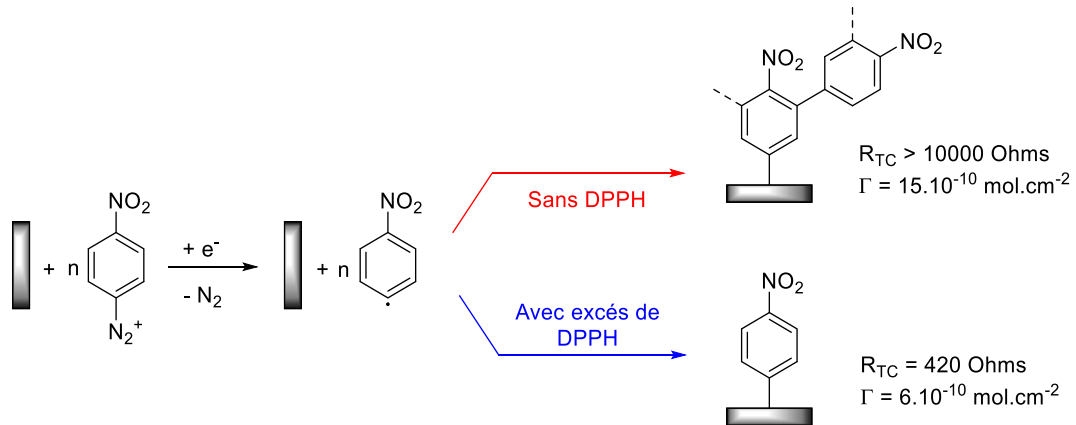


Figure 3.23 : Résumé des données obtenues pour un greffage réalisé avec et sans DPPH.

Bien que ces résultats soient en accord avec notre hypothèse de départ, une interrogation subsiste sur la séquence mécanistique qui régit le contrôle du greffage. Au potentiel imposé durant le greffage, le radical libre DPPH est réduit en anion, lequel n'est pas connu pour réagir avec des radicaux aryles. On ne peut donc pas exclure que la persistance du greffage, à forte concentration de piègeurs, soit due à l'absence de la forme radicalaire au sein de la couche couche (Figure 3.24).

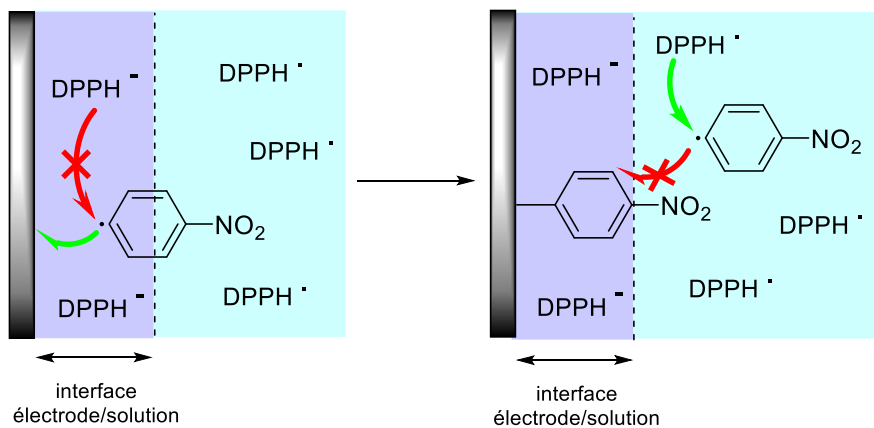


Figure 3.24 : Schématisation de l'hypothèse, les flèches vertes représentent les couplages autorisés et les flèches rouge les couplages non autorisés.

4.2. Etude topographique

Bien que les études précédentes montrent que l'utilisation de concentrations élevées en DPPH permette l'obtention d'un film compatible avec une monocouche, une information sur l'hétérogénéité du film organique ainsi qu'une confirmation sans ambiguïté de la formation monocouche doit être obtenue en mesurant l'épaisseur du film par microscopie à force atomique

(AFM). Cette méthode nécessite un substrat de très faible rugosité permettant la caractérisation de couches d'épaisseur nanométrique.

La figure 3.25 présente les images d'une surface de carbone vitreux fraîchement polie et d'une surface de PPF native dont la réalisation est expliquée dans le chapitre matériel et méthodes (p.81). Il est à noter que l'amplitude de l'échelle est identique pour les deux images.

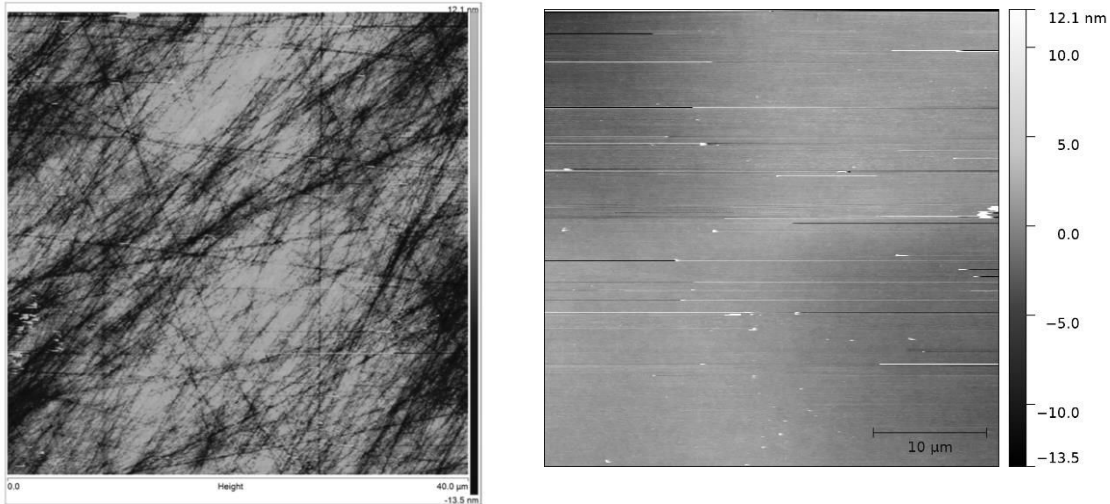


Figure 3.25 : Image AFM d'une surface de carbone vitreux fraîchement polie (gauche) ; d'une surface de PPF native (droite). Echelle similaire pour les deux images.

On peut voir que l'état de surface entre les deux substrats est très différent. Pour la surface de carbone vitreux on observe de profondes rayures consécutives au polissage alors que la surface de PPF est plane. Les rugosités RMS (Root Mean Squared) calculées sont de 3.2 ± 0.5 nm pour la surface de carbone vitreux et de 0.3 ± 0.1 nm pour la surface de PPF. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de la littérature²⁵⁻²⁶ et montrent que seule la surface de PPF est utilisable pour la caractérisation AFM.

Afin de savoir si le comportement électrochimique d'une surface de carbone vitreux est transposable à celui d'une surface de PPF, la fonctionnalisation des surfaces de PPF a été suivie par voltampérométrie cyclique (Figure 3.26) et comparée à celle obtenue sur carbone vitreux (voir p.98)

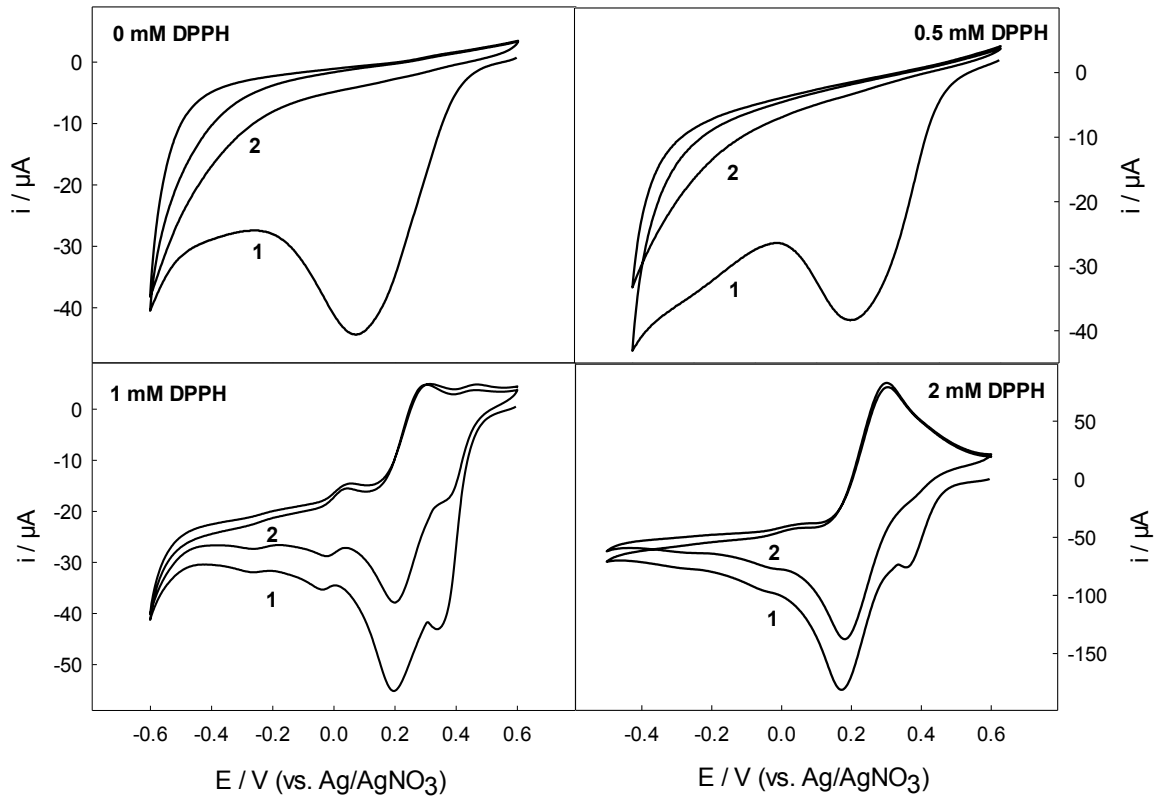


Figure 3.26 : Evolution du signal de greffage du PPF en fonction de la concentration en DPPH. Solution de 1 mM 4-NBD en présence ou non de 0 ; 0.5 ; 1 et 2 mM DPPH dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, $v = 50 \text{ mV/s}$.

D'une manière générale un comportement similaire au carbone vitreux est observé, la réactivité électrochimique des surfaces PPF est donc très proche de celle du carbone vitreux comme le rapportent plusieurs études.²⁷ La seule différence notable est la simplification du profil de réduction avec une vague unique probablement due à l'absence de défauts de surface.

Les taux de recouvrement obtenus sur ces surfaces sont regroupés dans le tableau 3.2.

Concentration en DPPH (mM)	0	0.5	1	2
Taux de recouvrement ($\times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$)	16.9 ± 2	10.7 ± 2	8.6 ± 1.5	3.9 ± 1.5

Tableau 3.2 : Valeurs des taux de recouvrement obtenues pour des greffages en présence de concentrations croissantes de DPPH.

En absence de piègeurs le taux de recouvrement est similaire à celui observé précédemment sur surface de carbone vitreux (i.e. $17 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$). Ce résultat était attendu puisque les films dont l'épaisseur est supérieure à la rugosité du substrat ne subissent pas, ou très peu, l'effet de celle-ci.

En présence de DPPH les résultats diffèrent légèrement. Contrairement à ce qui est observé pour la surface de carbone vitreux, on remarque que l'efficacité optimale de la DPPH n'est pas atteinte pour une concentration de 1 mM. En effet, ce n'est que lors de l'utilisation d'une concentration égale ou supérieure à 2 mM que le taux de recouvrement minimal se stabilise à une valeur d'environ $4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette valeur inférieure à celle obtenue pour la surface de carbone vitreux (i.e. $6 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) peut être expliquée par une rugosité de surface inférieure du substrat de PPF.²⁶

4.2.1. Caractéristiques morphologiques de la couche formée

L'épaisseur du film greffé a été mesurée en utilisant la méthode du « scratching » à l'aide d'un AFM (méthode détaillée dans le chapitre « Matériels et Méthodes » p.80)

La figure 3.27 présente les images et les courbes profilométriques obtenues pour des surfaces de PPF fonctionnalisées en absence et en présence de concentrations croissantes de DPPH.

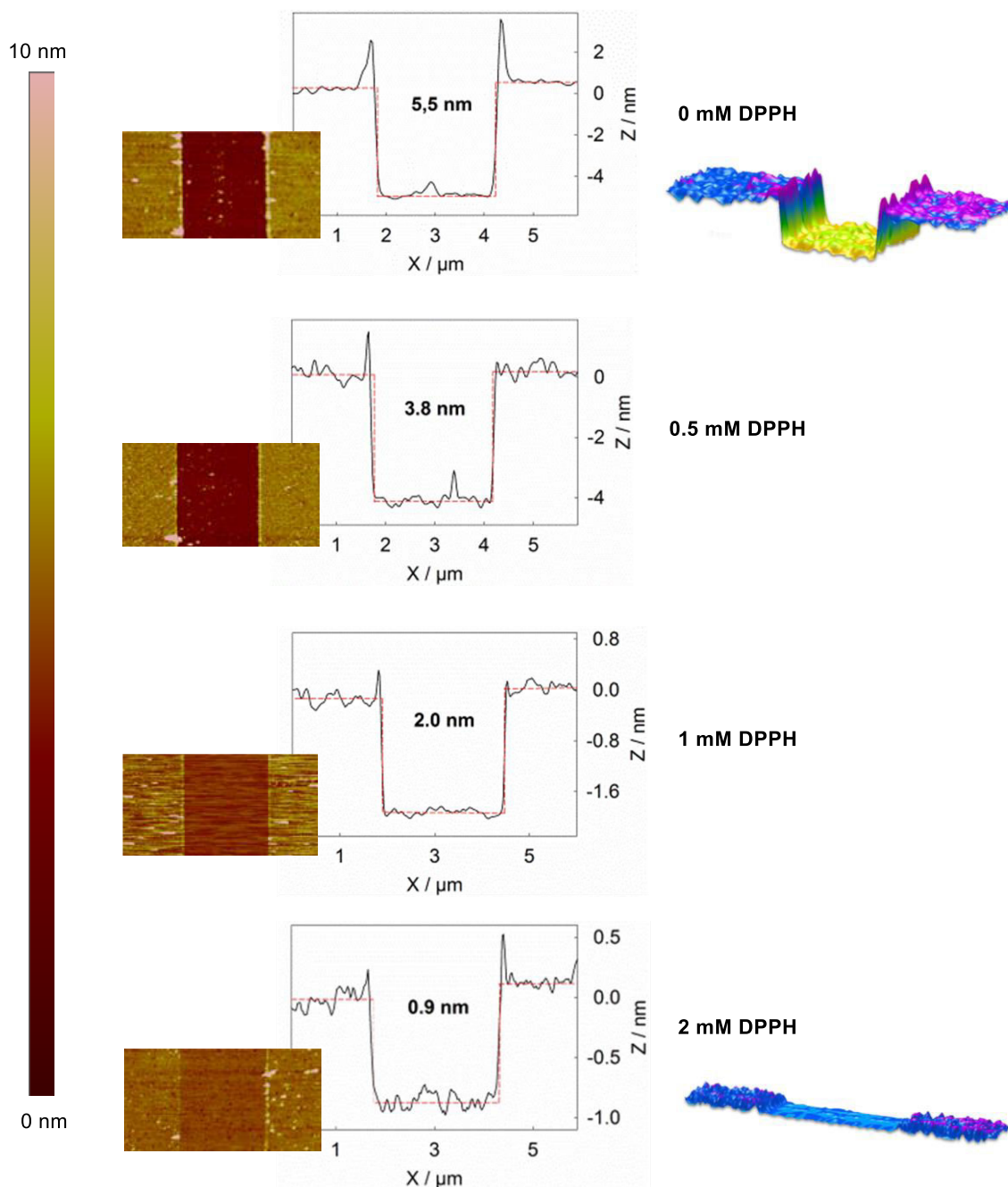


Figure 3.27 : (Gauche) Image de scratch réalisée sur une surface de PPF fonctionnalisée en présence de concentrations croissantes de DPPH par deux cycles de voltampérométrie cyclique; (Droite) Profil du scratch et représentation 3D.

En absence de piègeurs, une épaisseur de film moyenne de 5.5 ± 0.5 nm est estimée. Cette valeur est conforme à celles précédemment rapportées dans la littérature pour le greffage de précurseurs nitroazobenzènediazonium et nitrobenzènediazonium.^{26, 28-29} La hauteur calculée d'un motif nitrophényle immobilisé perpendiculairement sur le substrat étant d'environ 0.8 nm, on peut déduire que le film organique est composé de 6 à 7 couches.

L'utilisation de concentrations croissantes de DPPH a pour effet de réduire l'épaisseur du film organique. Pour une concentration supérieure à 2 mM une valeur limite et constante de 0.9 ± 0.3 nm est obtenue. On peut également noter que quelle que soit la concentration utilisée le film paraît homogène. En tenant compte de la hauteur du motif nitrophényle immobilisé, cette valeur est en accord avec la formation d'une monocouche sur le substrat PPF.

Les mesures AFM ont été corrélées avec les taux de recouvrement électrochimique afin d'obtenir des informations sur l'électroactivité et la densité des films en fonction de leur épaisseur. La figure 3.28 représente l'évolution de l'épaisseur de couche en fonction du taux de recouvrement électrochimique.

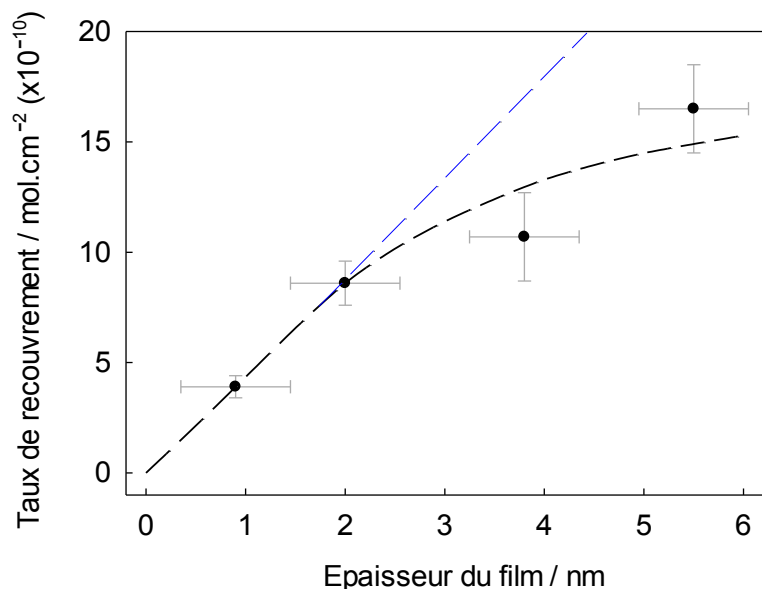


Figure 3.28 : Evolution du taux de recouvrement en motifs nitrophényles en fonction de l'épaisseur du film organique.

Deux comportements sont observés. Pour une épaisseur inférieure à 2 nm, une variation linéaire du taux de recouvrement est obtenue, ce qui a déjà été observé dans la littérature.³⁰ Cette variation suggère que tous les groupes nitrophényles sont électroactifs dans cette gamme d'épaisseur. La densité du film extraite de la pente est de 0.38 g.cm^{-3} , ce qui est très faible comparée à celle d'un film polyéthylène de faible densité (0.91 g.cm^{-3}), et traduit la présence d'un film poreux sur le substrat. Pour des épaisseurs plus importantes et donc un nombre de motifs greffés plus élevé, le taux de recouvrement tend à se stabiliser vers une valeur moyenne de $15 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette stabilisation a déjà été rapportée dans la littérature²⁸, elle traduit une électroactivité partielle du film organique. Ainsi, seule la partie supérieure de la couche semble électroactive lorsque son épaisseur est supérieure à 2 nm.

Au bilan, l'utilisation de DPPH permet de limiter la croissance du film organique et apparaît être un outil efficace pour contrôler l'épaisseur greffée. L'augmentation de la concentration du piègeur accroît sa diffusion vers l'électrode et gouverne, de ce fait, l'extension de la polymérisation.

4.3. Composition chimique des couches

Une étude XPS des surfaces de carbone vitreux fonctionnalisées^d a été réalisée afin de caractériser les changements de composition chimique induits par la présence du piègeur de radicaux. Les signaux C1s, O1s, et N1s ont été étudiés et la concentration relative de chaque élément a été déterminée par intégration des composantes des signaux :

Condition de greffage	C1s	O1s	N1s 406 eV	N1s 400 eV	N / C
Surface native	91.2	9.4	/	0.4	/
NBD (1mM)	69.8	23	5.4	1.8	0.12
NBD (1mM) + (0.5mM DPPH)	84.4	12.3	2.4	0.9	0.05
NBD (1mM) + (1mM DPPH)	87.5	10.3	1.6	0.8	0.03
NBD (1mM) + (2mM DPPH)	83.6	14	1.6	0.8	0.03

Tableau 3.3 : Concentration relative des éléments déterminée par intégration des composantes des signaux C1s, O1s, et N1s.

La surface native présente un léger pourcentage d'azote correspondant aux espèces azotées naturellement présentes dans les substrats carbonés. L'importante augmentation de la quantité d'azote de la surface fonctionnalisée en absence de DPPH est en accord avec le greffage d'un film épais sur le substrat. L'utilisation de DPPH lors de la fonctionnalisation impacte la concentration relative de chaque élément. En effet, on constate une augmentation du taux de carbone (de 70 à 83 %) et une diminution du taux d'oxygène (de 23 à 14 %) et d'azote (de 5.4 à 1.6 %). La chute des taux d'azote et d'oxygène est en accord avec une diminution du nombre de fonctions nitro sur la surface et l'augmentation du taux de carbone peut être expliquée par une contribution plus importante du substrat carboné lorsque l'épaisseur du film décroît. L'évolution met également en évidence l'existence d'un palier de stabilisation dès lors que le greffage est réalisé en présence d'une quantité de DPPH égale ou supérieure à 1 mM.

^d Les surfaces de carbone vitreux ont été fonctionnalisées par deux cycles de voltampérométrie cyclique, entre 0.5 et -0.6 V, dans une solution de 1 mM 4-NBD en présence de n mM DPPH dans 0.1 M NBu₄PF₆/acétonitrile, v= 50 mV/s.

Lorsque le greffage est réalisé en absence de DPPH, les profils spectraux des surfaces fonctionnalisées, présentés figure 3.29, sont similaires à ceux rapportés dans la littérature.¹²

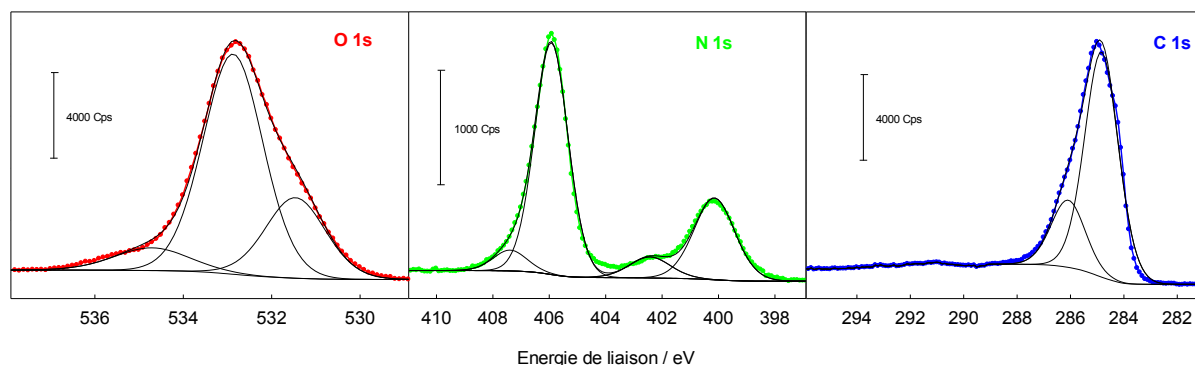


Figure 3.29 : Spectres O1s, N1s et C1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par deux cycles de voltampérométrie cyclique de 0.5 à -0.6V dans une solution de 1 mM 4-NBD dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, $v= 50 \text{ mV/s}$.

Le spectre O1s peut être expliqué par la superposition de deux composantes localisées à 531.5 et 533 eV, respectivement attribuées aux liaisons C-O et C=O. Le signal à 535 eV correspond à la raie Auger KLL du sodium. Le spectre N1s montre quant à lui deux pics localisés à 406 et 400 eV respectivement attribués aux groupements nitro et aux espèces azotées réduites. Le pic situé à 402 eV est classiquement attribué aux groupements nitrosophényles et hydroxylamines, produits par une réduction partielle du nitro lors du greffage. Le pic présent à 407 eV est également observé dans la littérature mais aucune explication claire n'a été proposée jusqu'à maintenant pour justifier sa présence. Le spectre C1s laisse apparaître deux composantes à 284.5 et 286 eV attribuées aux liaisons C-C et aux liaisons C-O-C.

La présence du pic à 406 eV sur le spectre N1s confirme la fonctionnalisation de la surface par des motifs nitrophényles. Le pic localisé à 400 eV est attribué à la présence de ponts azo dans le film provenant de l'attaque de cations aryldiazonium non réduits sur la surface et/ou sur des groupes nitrophényles déjà immobilisés.¹⁸ Le ratio N1s 400 eV/N1s 406 eV donne accès au pourcentage de groupements nitrophényles greffés via des ponts azoïques. On peut ainsi calculer que 16 % des motifs nitrophényles sont immobilisés par ce type de liaison. Cette valeur est en accord avec celle rapportée dans la littérature¹² pour des surfaces de carbone vitreux modifiées.

Lorsque le greffage est réalisé en présence d'un excès de DPPH (2 mM), les profils spectraux O1s et C1s sont relativement similaires à ceux présentés ci-avant. En revanche, le profil du spectre N1s est très différent.

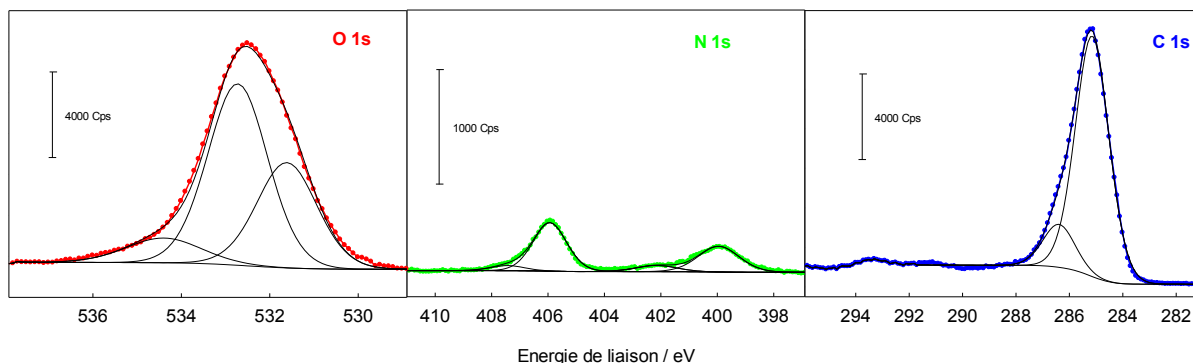
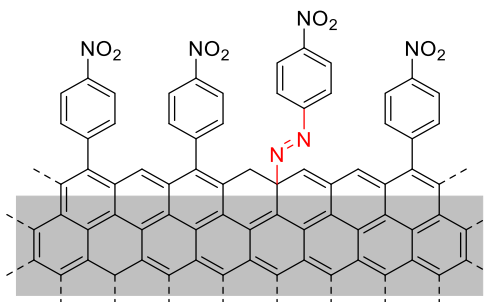


Figure 3. 30 : Spectres O1s, N1s et C1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par deux cycles de voltampérométrie cyclique de 0,5 à -0,6 V dans une solution de 1 mM 4-NBD, 2 mM DPPH dans 0,1 M NBu₄PF₆/acétonitrile, $\nu = 50$ mV/s.

On note une diminution du pic localisé à 406 eV qui confirme une diminution importante de la quantité de motifs nitrophényles greffés. Le ratio N1s 400 eV/ N1s 406 eV est également impacté et montre que l'on passe de 16 % de motifs greffés par pont azoïque à 25 % lorsque le greffage est réalisé en présence de 2 mM de piègeurs. En admettant que dans ces conditions expérimentales le film soit de type monocouche, cette valeur indique qu'un motif nitrophényle sur quatre est immobilisé sur la surface par l'intermédiaire d'un lien azoïque.



L'augmentation de la proportion de groupes nitrophényles liés à la surface par des liens azoïques est logique si l'on considère que la concentration en radicaux aryles à l'interface électrode/solution est abaissée par la présence de DPPH. Cette diminution de concentration engendre une compétition plus forte entre le mécanisme de greffage radicalaire, habituellement prépondérant, et l'attaque directe de la surface par les ions diazonium.

L'évolution des composantes N1s et des rapports N1s 406 eV/C1s et N1s 400 eV/C1s en fonction de la concentration en DPPH est représenté ci-après (Figure 3.31).

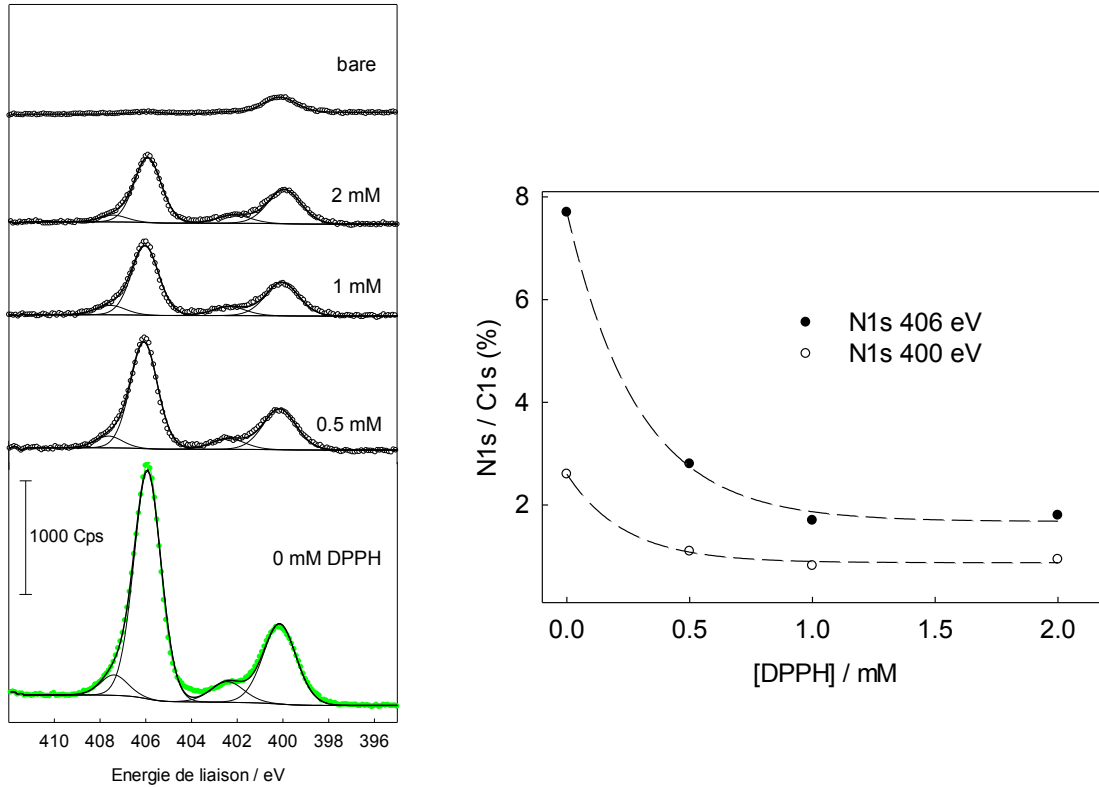


Figure 3.31 : (Gauche) Spectre N1s de surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitrophényles en présence de concentrations croissantes de DPPH. (Droite) Evolution du rapport N1s 406 eV/C1s et N1s 400 eV/C1s en fonction de la concentration en DPPH.

Le cumul des spectres présenté à la figure 3.31 (Gauche) met en évidence une diminution de la composante à 406 eV lorsque la concentration en DPPH augmente, ce qui est en accord avec une diminution du nombre de motifs nitrophényles greffés. La composante à 400 eV est également impactée mais dans une moindre mesure. On constate une diminution du ratio N1s 406 eV/C1s d'un facteur 3.7 lorsque l'on passe d'une surface fonctionnalisée en absence de piègeurs à une surface fonctionnalisée en présence de 2 mM de DPPH. Ce facteur peut être comparé à celui de 2.7 obtenu pour la baisse du taux de recouvrement électrochimique. La différence entre les deux facteurs peut s'expliquer par une électroactivité partielle du film organique lorsque celui-ci est réalisé en absence de piègeurs. Si l'ensemble des motifs du film était électroactif les facteurs seraient sans doute plus proches.

5. Bilan

Les études électrochimiques, gravimétriques, spectroscopiques et microscopiques convergent toutes et montrent qu'il est possible de réduire considérablement la quantité d'espèces organiques greffées par utilisation d'un piègeur de radicaux lors de l'étape de fonctionnalisation. Une monocouche peut être facilement obtenue lorsque le piègeur est utilisé en léger excès. Contrairement aux méthodes de contrôle actuelles cette approche a également permis la réalisation de films d'épaisseur reproductible et variée en modulant la concentration en piègeurs utilisée lors de la fonctionnalisation. L'isolement du produit de couplage confirme la capture des radicaux aryles par le piègeur, même si des questions se posent quant au moteur du contrôle du greffage à l'interface électrode/solution.

D'un point de vue plus général, la corrélation des études électrochimiques et topographiques a mis en évidence une électroactivité partielle du film organique dès lors que son épaisseur est supérieure à deux nanomètres. Une porosité du film a également été constatée avec l'obtention d'une densité de 0.38 g.cm^{-3} et des résistivités très faibles (env. 420Ω) lorsque le film est peu épais ($< 2 \text{ nm}$). Les études XPS ont révélé la présence de ponts azoïques au sein du film organique. Une augmentation de leur proportion a été observée lors de l'utilisation de DPPH. Dans le cas d'une monocouche, nous avons pu déterminer qu'un motif nitrophényle sur quatre est lié à la surface via un lien azoïque.

Ces travaux ont été valorisés par la réalisation de deux articles scientifiques dans les journaux *Chemistry of Materials* et *Physical Chemistry Chemical Physics*. Ces articles sont fournis à la fin de ce manuscrit.

6. Références

1. Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P., Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group to Form an Active Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14039-14041.
2. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8576-8577.
3. Kongsfelt, M.; Vinther, J.; Malmos, K.; Ceccato, M.; Torbensen, K.; Knudsen, C. S.; Gothelf, K. V.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K., Combining Aryltriazenes and Electrogenated Acids to Create Well-Defined Aryl-Tethered Films and Patterns on Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3788-3791.
4. Van Der Zee, J.; Barr, D. P.; Mason, R. P., ESR Spin Trapping Investigation of Radical Formation from the Reaction between Hematin and Tert-Butyl Hydroperoxide. *Free Radical Biology and Medicine* **1996**, *20*, 199-206.
5. Chernikova, E.; Golubev, V.; Filippov, A.; Lin, C. Y.; Coote, M. L., Use of Spin Traps to Measure the Addition and Fragmentation Rate Coefficients of Small Molecule Raft-Adduct Radicals. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1437-1440.
6. Tsuchiya, J.; Yamada, T.; Niki, E.; Kamiya, Y., Interaction of Galvinoxyl Radical with Ascorbic Acid, Cysteine, and Glutathione in Homogeneous Solution and in Aqueous Dispersions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, *58*, 326-330.
7. Sharma, O. P.; Bhat, T. K., DPPH Antioxidant Assay Revisited. *Food Chemistry* **2009**, *113*, 1202-1205.
8. Yordanov, N. D., Is Our Knowledge About the Chemical and Physical Properties of DPPH Enough to Consider It as a Primary Standard for Quantitative EPR Spectrometry. *Applied Magnetic Resonance* **1996**, *10*, 339-350.
9. Sciannamea, V.; Jérôme, R.; Detrembleur, C., In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 1104-1126.
10. Baranton, S.; Bélanger, D., Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 24401-24410.
11. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Electrografting of 4-Nitrobenzenediazonium Ion at Carbon Electrodes: Catalyzed and Uncatalyzed Reduction Processes. *Langmuir* **2016**, *32*, 468-476.
12. Ortiz, B.; Saby, C.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D., Electrochemical Modification of a Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 2. Electrochemistry of 4-Nitrophenyl Modified Glassy Carbon Electrodes in Aqueous Media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *455*, 75-81.
13. Breton, T.; Bélanger, D., Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711-8718.
14. Kuo, T. C.; McCreery, R. L.; Swain, G. M., Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers. *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, *2*, 288-290.
15. Hristea, E. N.; Covaci-Cîmpeanu, I. C.; Ioniță, G.; Ioniță, P.; Draghici, C.; Caăproiu, M. T.; Hillebrand, M.; Constantinescu, T.; Balaban, A. T., Reactions of 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl (DPPH) with Two Syringylic Phenols or One Aroxide Derivative. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 626-634.
16. Weil, J. A.; Sane, K. V.; Kinkade, J. M., The Reaction between 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl and Nitrogen Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, *65*, 710-712.
17. Gutmann, V.; Gritzner, G.; Danksagmuller, K., Solvent Effects on the Redox Potential of Hexacyanoferrate(III)-Hexacyanoferrate(II). *Inorganica Chimica Acta* **1976**, *17*, 81-86.

18. Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D., Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805-6813.
19. Downard, A. J.; Prince, M. J., Barrier Properties of Organic Monolayers on Glassy Carbon Electrodes. *Langmuir* **2001**, *17*, 5581-5586.
20. Ahammad, A. J. S.; Sarker, S.; Rahman, M. A.; Lee, J.-J., Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at an Activated Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 694-700.
21. Khoshroo, M.; Rostami, A. A., Characterization of the Organic Molecules Deposited at Gold Surface by the Electrochemical Reaction of Diazonium Salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *647*, 117-122.
22. Yu, S. S. C.; Tan, E. S. Q.; Jane, R. T.; Downard, A. J., An Electrochemical and Xps Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 11074-11082.
23. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Downard, A. J., Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups to Planar Glassy Carbon Substrates: Evidence for Two Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6629-6634.
24. Rubinstein, I., Voltammetric Study of Nitrobenzene and Related Compounds on Solid Electrodes in Aqueous Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *183*, 379-386.
25. McDermott, M. T.; Kneten, K.; McCreery, R. L., Anthraquinonedisulfonate Adsorption, Electron-Transfer Kinetics, and Capacitance on Ordered Graphite Electrodes: The Important Role of Surface Defects. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 3124-3130.
26. Brooksby, P. A.; Downard, A. J., Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038-5045.
27. Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M., Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 277-282.
28. Brooksby, P. A.; Downard, A. J., Multilayer Nitroazobenzene Films Covalently Attached to Carbon. An Afm and Electrochemical Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8791-8798.
29. Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L., Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy "Scratching". *Analytical chemistry* **2003**, *75*, 3837-3844.
30. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Flavel, B. S.; Downard, A. J., Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. *Langmuir* **2009**, *25*, 13503-13509.

CHAPITRE IV

Transposition du Contrôle au Greffage Spontané

Ce chapitre vise à étendre la stratégie développée à un greffage réalisé sans induction électrochimique. La cinétique de greffage et les mécanismes impliqués pouvant être différents, l'efficacité du piégeage radicalaire doit être étudiée pour savoir dans quelle mesure la méthode peut être généralisée.

1. Contexte

Parmi l'ensemble des voies de modification, ¹⁻³ la réduction spontanée des précurseurs diazonium est l'une des plus adaptée pour modifier des substrats carbonés, en raison de sa simplicité et de son efficacité.⁴ La force motrice de ce processus est régie par les propriétés redox du substrat et du précurseur diazonium. Le caractère intrinsèquement réducteur du substrat couplé au potentiel de réduction élevé du sel de diazonium permet la réduction du cation diazonium⁵ et favorise de ce fait le processus de greffage.

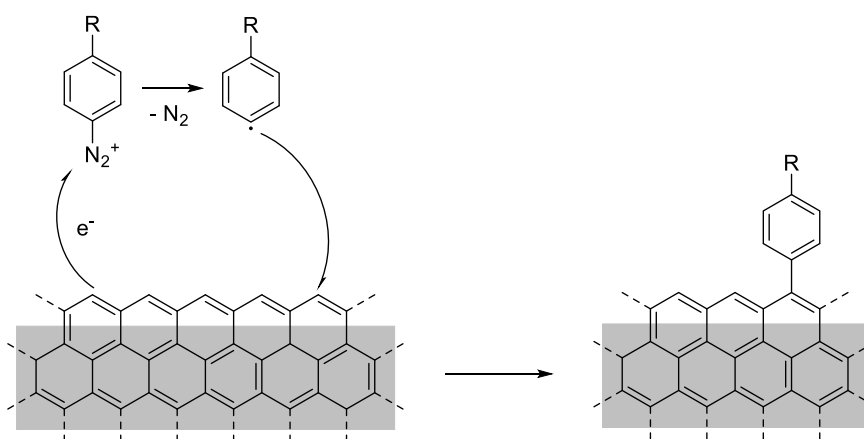


Figure 4.1 : Fonctionnalisation d'un substrat carboné par réduction spontanée d'un ion diazonium.

En raison de la polymérisation des groupements aryles induite par la forte réactivité des radicaux, ce procédé de greffage conduit fréquemment à l'obtention de films épais.⁶ Actuellement, le contrôle de la croissance de la couche est réalisé par un contrôle précis des conditions de greffage (température, concentration en précurseurs diazonium, temps d'immersion) mais cette technique fortement dépendante du couple substrat/précurseur diazonium reste peu maîtrisable et ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles d'un couple à un autre.⁷ L'objectif de ces travaux est donc de transposer la méthode de contrôle du greffage au mode spontané afin d'obtenir des couches d'épaisseur contrôlée et reproductible.

2. Définition du protocole opératoire

2.1. Le temps de greffage

Lorsque le greffage est réalisé sans induction électrochimique, la concentration du précurseur diazonium et le temps de greffage sont les variables qui permettent de moduler la densité de motifs greffés. Les concentrations généralement utilisées⁸ sont de l'ordre de 10 à 20 mM.

De façon à identifier les conditions de greffage optimales, nous avons étudié l'effet du temps d'immersion d'une surface de carbone vitreux, dans une solution de 4-NBD à 20 mM, sur le taux de recouvrement électrochimique (Figure 4.2).

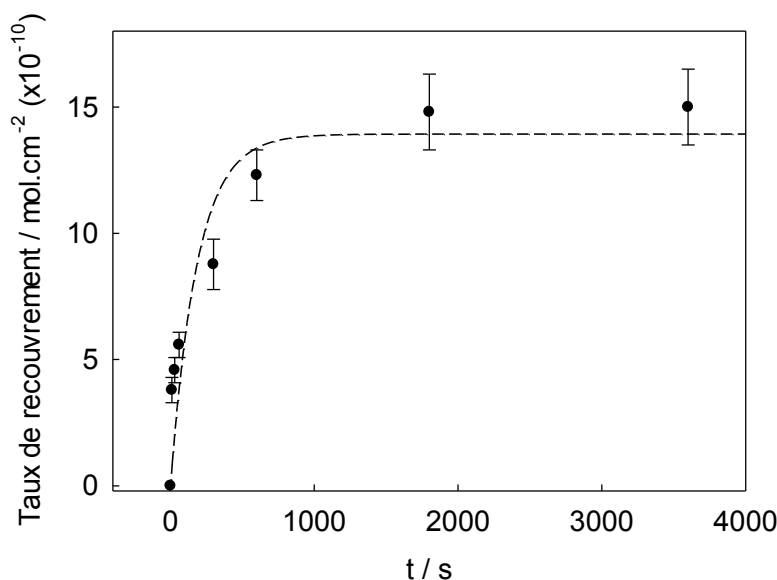


Figure 4.2 : Evolution du taux de recouvrement en motifs 4-nitrophényles en fonction du temps d'immersion, d'une surface de carbone vitreux dans une solution de 20 mM 4-NBD dans l'acétonitrile. L'étude du taux de recouvrement a été réalisée dans une solution de 0.1 M KOH.

Le taux de recouvrement (évalué à partir du signal électrochimique des espèces nitrophényles greffées) est fonction du temps d'immersion. Pour des temps de greffage courts (10 à 300 secondes) une augmentation rapide de la concentration de surface est observée (i.e. $0.30 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Puis, pour des temps de greffage supérieurs à 600 secondes, on observe une stabilisation du taux de recouvrement à $15 \pm 2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, ce qui représente l'équivalent de plusieurs couches.

La vitesse de dépôt observée lors de la première phase est en accord avec celle reportée par Breton et Bélanger pour le greffage électro-induit de sels de diazonium substitués par des groupements amino,⁹ et avec celle que nous avons précédemment observée pour le greffage

électro-induit du sel de 4-nitrobenzènediazonium (chapitre III p.101). D'une manière générale le comportement concorde avec celui rapporté dans la littérature pour un greffage spontané de sel de diazonium sur substrat de carbone vitreux.^{5, 8}

Compte tenu de l'autolimitation du greffage spontané, nous optons pour un temps d'immersion de 60 minutes qui permet d'obtenir un taux de recouvrement optimal et de quantifier le taux de recouvrement de manière reproductible.

3. Caractérisation du film organique greffé en présence de DPPH

L'électroactivité et la composition chimique des films organiques greffés ont respectivement été caractérisées par voltampérométrie, impédancemétrie électrochimique, et XPS.

3.1. Caractérisation électrochimique

3.1.1. Etude de la réponse électrochimique du film greffé

La figure 4.3 présente les voltampérogrammes cycliques des surfaces de carbone vitreux modifiées en présence de concentrations croissantes de DPPH durant 60 minutes.^e

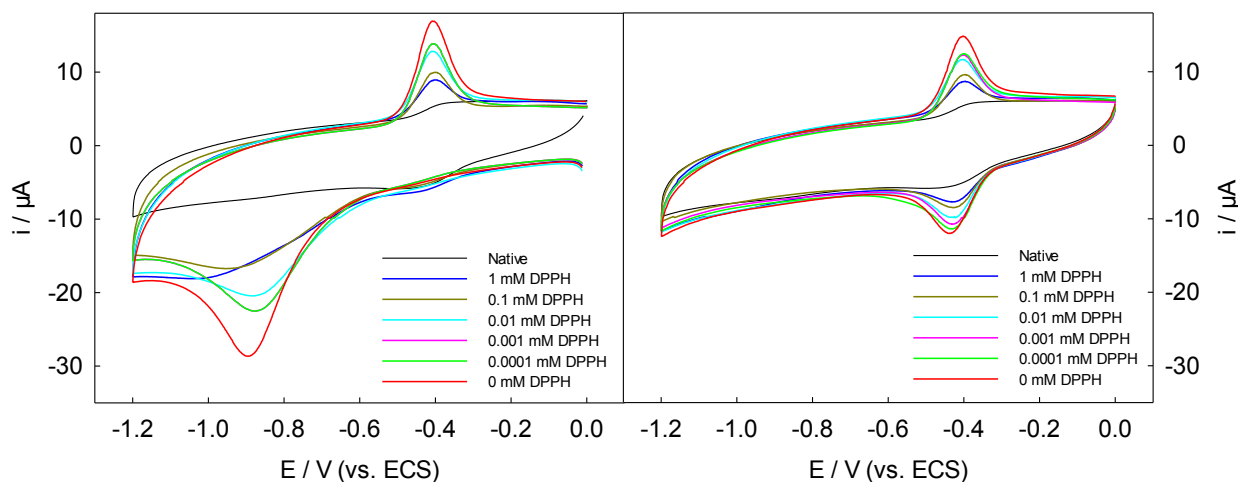


Figure 4.3 : (Gauche) Premier cycle de voltampérométrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée en présence de quantités croissantes de DPPH. (Droite) Second cycle de voltampérométrie cyclique. Solution d'étude 0.1 M KOH, $v = 50$ mV/s.

^e Greffage réalisé par immersion du substrat dans une solution de 20 mM 4-NBD/acétonitrile, en absence et en présence de concentrations croissantes de DPPH, pendant une durée de 60 minutes.

En absence de piègeurs un taux de recouvrement de $15,5 \pm 1 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² est calculée. Cette valeur est quasi-identique à celle observée précédemment lors du greffage électro-induit et traduit la présence d'une multicouche sur la surface de l'électrode

Comme attendu, la réponse électrochimique est dépendante de la concentration en DPPH utilisée lors du greffage. L'augmentation de la concentration en piègeurs de radicaux engendre une diminution de l'intensité de la vague de réduction de la fonction nitro (localisée à -0.9 V) ainsi qu'une diminution de l'écart de potentiel pic à pic du système hydroxylamine/nitroso (localisé à -0.45 V lors du second cycle) qui passe de 35 à 19 ± 2 mV lorsque le piègeur est utilisé en quantité importante.

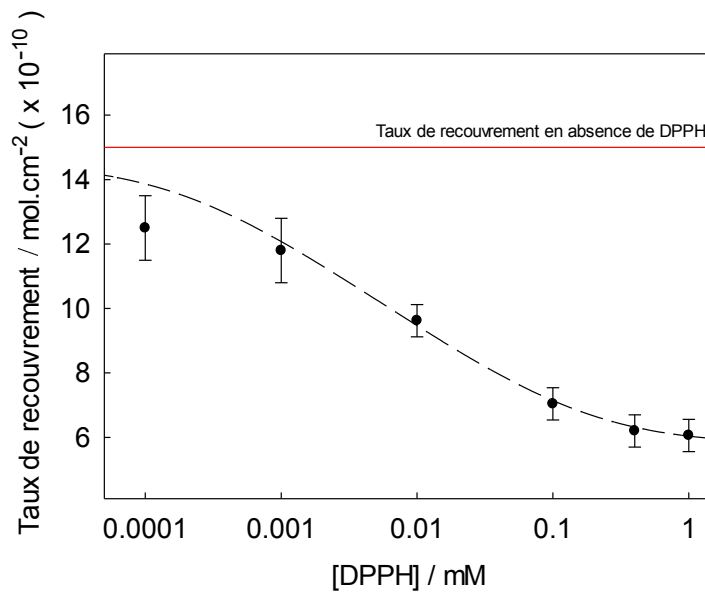


Figure 4.4 : Evolution du taux de recouvrement en motifs 4-nitrophényles en fonction de la concentration DPPH utilisée lors du greffage.

Entre 0 et 0.1 mM DPPH, on constate une chute du taux de recouvrement. Puis, pour une concentration égale ou supérieure à 0.4 mM, on observe une stabilisation du taux de recouvrement à une valeur de $6.1 \pm 0.6 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻².

Le fait qu'un greffage persiste en dépit de l'augmentation de la concentration en piègeurs et malgré l'absence d'introduction électrochimique est étonnant. Ce résultat montre que l'étape de greffage reste cinétiquement favorisée.

Le comportement observé figure 6.4 est globalement similaire à celui obtenu avec le greffage électro-induit, mais le palier de stabilisation est obtenu pour des concentrations en DPPH beaucoup plus faibles (environ 0.2 mM pour le greffage spontané contre 1 mM pour le

greffage électro-induit). Cette différence peut être expliquée par une génération de radicaux aryles moins importante, lorsque le greffage est réalisé en absence d'induction électrochimique.

3.1.2. Effet des concentrations absolues en 4-NBD et DPPH

L'expérience a été renouvelée pour une fonctionnalisation à 2 mM de 4-NBD afin d'évaluer l'impact des concentrations absolues en précurseurs diazonium et DPPH sur la croissance du film organique. La figure 4.5 présente les taux de recouvrement en fonction de la concentration en DPPH utilisée lors de la fonctionnalisation.

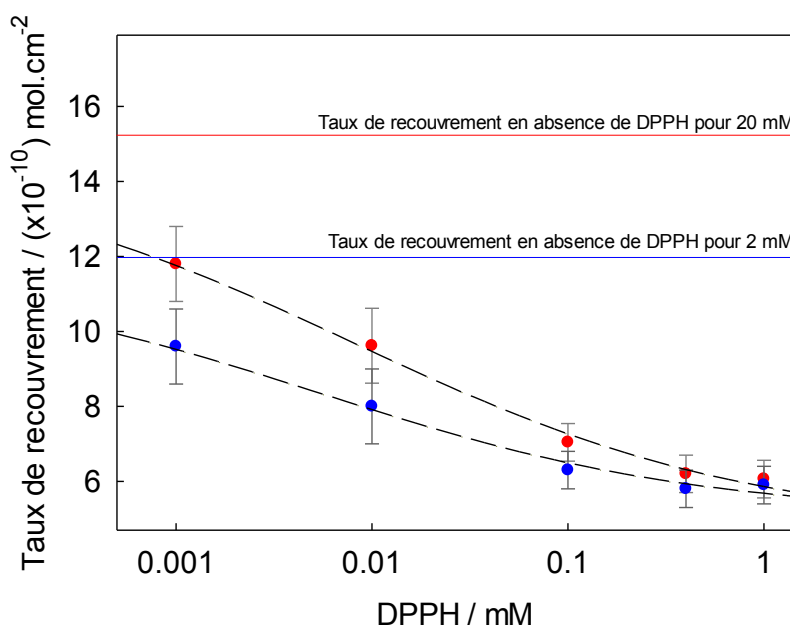


Figure 4.5 : Evolution du taux de recouvrement en fonction de la concentration en DPPH pour une fonctionnalisation avec 20 mM 4-NBD (rouge) et 2 mM 4-NBD (bleu). L'insert est un zoom sur la zone des faibles concentrations.

Lorsque la fonctionnalisation est réalisée en absence de DPPH, le taux de recouvrement est lié à la concentration en 4-NBD. On passe de $15 \pm 2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ à 20 mM à $12 \pm 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ à 2 mM, ce qui est en accord avec la littérature.⁷ Lors de l'ajout de concentrations croissantes de DPPH, une évolution similaire est observée pour 20 mM et 2 mM, ce qui indique que l'effet limitatif de la DPPH sur le taux de recouvrement dépend du ratio $[4\text{-NBD}]/[\text{DPPH}]$ et non pas de la concentration absolue en DPPH. Par exemple, un taux de recouvrement de $9.5 \pm 1.4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ est obtenu pour le ratio de 20 mM 4-NBD / 10 μM DPPH mais aussi pour le ratio 2 mM 4-NBD / 1 μM DPPH. Ce résultat confirme que le contrôle est de nature diffusionnelle et qu'il joue sur l'équilibre des réactions de couplage radicalaire (DPPH-radical aryle) et la réaction de polymérisation.

3.1.3. Etude de la passivation induite par le film organique greffé

Les surfaces modifiées^f ont également été étudiées par voltampérométrie cyclique dans une solution équimolaire du couple redox hexacyanoferrate (II) / hexacyanoferrate (III) afin d'apprécier l'effet passivant généré par la couche organique. La figure 4.6 présente un cumul des voltampérogrammes enregistrés sur carbone vitreux modifié en absence et en présence de quantités croissantes de DPPH.

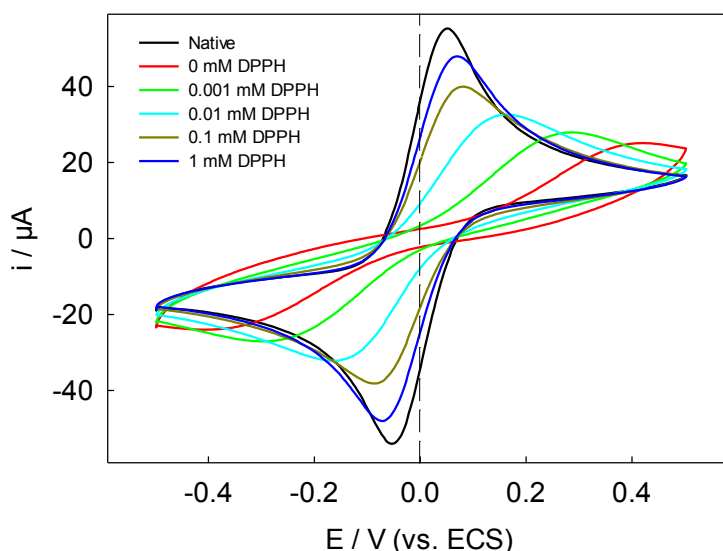


Figure 4.6 : Voltampérométrie cyclique d'une surface de carbone vitreux, native, modifiée en absence et présence de concentrations croissantes de DPPH, dans une solution équimolaire de 5 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ / 5 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ dans 0.1 M KCl, $v= 50$ mV/s.

La modification de l'électrode en absence de piègeurs provoque une quasi-disparition du système électrochimique. L'utilisation de concentrations croissantes de DPPH a pour effet de rendre la surface moins bloquante.

Cette chute de passivation est en accord avec une diminution du nombre de motifs greffés. Comme pour le greffage électro-induit, l'observation d'une passivation malgré l'utilisation d'une concentration importante de DPPH indique la persistance d'un greffage.

De façon assez étonnante, la passivation constatée pour des greffages spontanés est plus faible que celle observée pour les greffages électro-induits aux mêmes taux de recouvrement. Ce constat peut également être dressé au regard de la littérature. L'explication la plus plausible est de considérer les couches électrogénérées comme plus « couvrantes » que les couches

^f Greffage réalisé par immersion du substrat dans une solution de 20 mM NBD/acétonitrile, en absence et en présence de concentrations croissantes de DPPH, pendant une durée de 60 minutes.

formées spontanément. Il est en effet assez intuitif de penser que le dépôt spontané se fait préférentiellement sur certains points de nucléation de la surface alors que l'induction électrochimique entraîne un dépôt plus homogène. L'imagerie AFM permettrait peut-être de confirmer cette hypothèse.

3.1.4. Etude impédancemétrique du film organique

L'étude de passivation a été complétée par une étude d'impédance électrochimique pour quantifier la résistance de transfert de charge induite par le film organique greffé. La figure 4.7 présente le cumul des diagrammes de Nyquist obtenus pour des surfaces de carbone vitreux modifiées par des motifs nitrophényles, en absence et en présence de quantités croissantes de DPPH[§], ainsi que l'évolution de la R_{TC} en fonction de la concentration en DPPH.

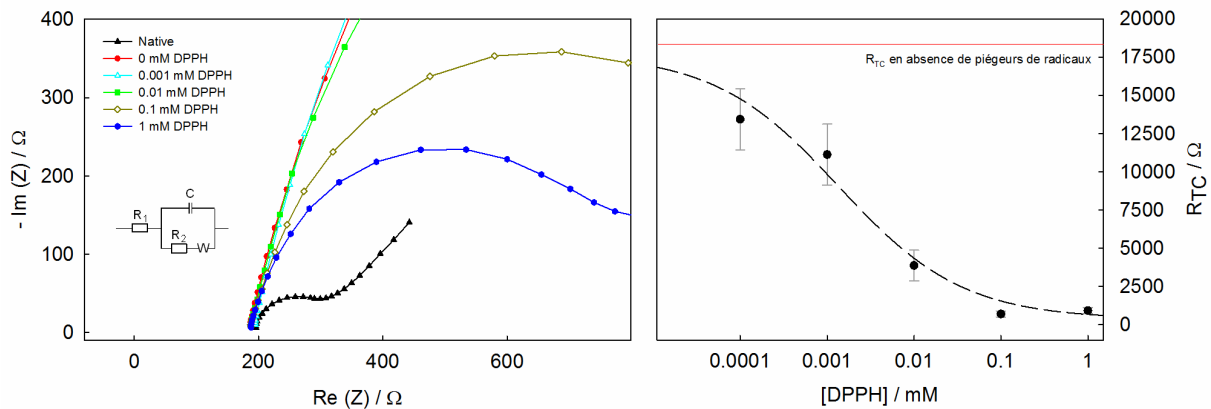


Figure 4.7 : (Gauche) Diagrammes de Nyquist d'une électrode native et modifiée en absence et présence de concentrations croissantes de DPPH. Solution 5 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ / 5 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ dans 0.1 M KCl. (Droite) Evolution de la R_{TC} en fonction de la concentration DPPH utilisée lors du greffage.

De façon analogue aux tests de passivation, la résistance de transfert de charge baisse lorsque l'on augmente la concentration en DPPH (de 17 000 à 1000 Ω). Puis, pour des concentrations supérieures à 0.1 mM, on observe une stabilisation à une valeur de 700 Ω qui traduit l'existence d'un film organique mince greffé sur le substrat.

Au bilan, on constate que l'utilisation de piègeurs de radicaux lors d'un greffage spontané produit des effets similaires à ceux précédemment observés pour un greffage électro-induit. Une persistance du greffage est observée aux plus fortes concentrations de DPPH, et un film organique possédant les caractéristiques électrochimiques d'une monocouche est obtenu. Ce résultat renforce l'idée que le greffage direct sur la surface ne peut pas être supprimé en utilisant

[§] Greffage réalisé par immersion du substrat dans une solution de 20 mM 4-NBD/acétonitrile, en absence et en présence de concentrations croissances de DPPH, pendant une durée de 60 minutes.

du DPPH, en raison de la forte réactivité des radicaux aryles produits à l'interface électrode/solution.

3.2. Caractérisation des surfaces fonctionnalisées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'étude XPS des surfaces fonctionnalisées^h a été réalisée afin d'étudier l'impact de l'utilisation de piègeurs sur la composition chimique des films greffés. Les compositions atomiques sont regroupées dans le tableau 4.1.

Condition de greffage	C1s	O1s	N1s 406 eV	N1s 400 eV	N / C
Surface native	91.2	9.4	/	0.4	/
NBD (20mM)	85.2	10.5	3.1	4.3	0.05
NBD (20mM) + (1mM DPPH)	92.0	5.5	1.2	2.5	0.02

Tableau 4.1 : Composition atomique des surfaces de carbone vitreux modifiées spontanément par des motifs nitrophényles en absence et en présence de piègeurs.

Des taux d'azote à 406 eV de 4.3 et 2.5 sont respectivement estimés pour les surfaces fonctionnalisées en absence et en présence de DPPH. Cette baisse est en accord avec les études électrochimiques et traduit une fonctionnalisation moins importante. Cette information est appuyée par une augmentation du signal C1s (de 85.2 à 92 %) attribuée à une contribution plus importante du substrat carboné lorsque l'épaisseur du film décroît.

Lorsque le greffage est réalisé en absence de DPPH, le profil spectral N1s présenté figure 4.8 est similaire à ceux rapportés dans la littérature.¹⁰ La présence du pic à 406 eV confirme la fonctionnalisation du substrat par des motifs nitrophényles et celui localisé à 400 eV indique la présence de liens azoïques.ⁱ Le ratio N1s 400 eV/N1s 406 eV donne accès à un pourcentage de groupements nitrophényles greffés par ponts azoïques de 20 %, proche de celui observé pour le greffage électro-induit (16%) (p.116).

^h Greffage réalisé par immersion du substrat dans une solution de 20 mM NBD/acétonitrile, en absence et en présence de DPPH, pendant une durée de 60 minutes.

ⁱ Le spectre présente également deux composantes à 401 et 407 eV. Bien que plusieurs études mentionnent la présence du pic à 407 eV pour des surfaces fonctionnalisées par des motifs nitrophényles, aucune explication claire n'a été proposée jusqu'à présent. En ce qui concerne le pic à 401 eV, il est classiquement attribué à la réduction partielle de la fonction nitro lors de la fonctionnalisation électro-induite de la surface. Dans notre cas, il est difficilement concevable que cette réduction ait lieu sans force motrice électrochimique, et aucune hypothèse viable a pu être proposée pour attribuer ce pic à une fonction chimique.

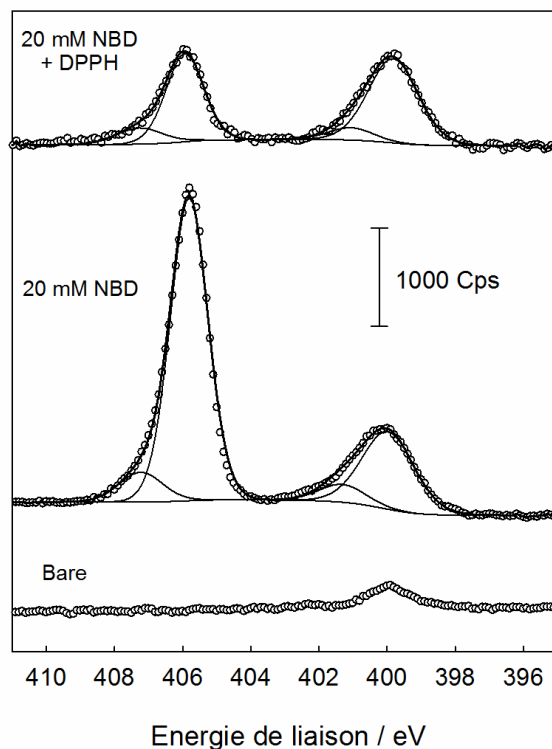


Figure 4.8 : Spectres N1s d'une surface de carbone vitreux native et modifiée par des motifs nitrophényles en absence et en présence de DPPH.

En présence de DPPH, le profil spectral est très différent. Une forte diminution du pic à 406 eV est observée alors que celui localisé à 400 eV est d'intensité similaire. Cette différence se traduit par une augmentation du ratio N1s 400 eV/N1s 406 eV à 55 %.

En supposant qu'en présence de DPPH nous obtenons un film de type monocouche, nous pouvons estimer qu'un motif sur deux est immobilisé sur la surface via un lien azoïque (Figure 4.9). Cette valeur, deux fois plus importante que celle observée pour le greffage électro-induit, (un motif sur quatre) (p.116) montre que la compétition entre greffage radicalaire et cationique est déplacée vers ce dernier lorsque la production de radicaux décroît.

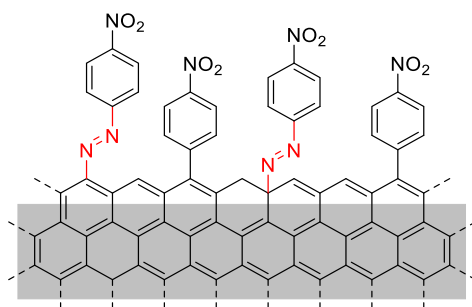


Figure 4.9 : Schématisation de la monocouche nitrophényle.

4. Bilan

Nos résultats montrent que le contrôle du greffage par utilisation de piègeurs de radicaux peut être étendue à un greffage spontané. L'utilisation de piègeurs de radicaux permet de diminuer significativement la quantité d'espèces greffées et les études voltampérométriques convergent vers l'établissement d'une formation de type monocouche. On constate également que le contrôle nécessite moins d'équivalent de DPPH pour être efficace, probablement en raison de la faible production de radicaux aryles. La persistance d'un greffage malgré la présence d'une quantité importante de piègeurs de radicaux et l'absence d'induction électrochimique, conforte indique que la cinétique de greffage direct sur la surface reste plus grande que la polymérisation radicalaire.

Ces travaux ont été valorisés par la réalisation d'un article scientifique dans le journal Langmuir. Cet article est fourni à la fin de ce manuscrit.

5. Références

1. Barrière, F.; Downard, A. J., Covalent Modification of Graphitic Carbon Substrates by Non-Electrochemical Methods. *J Solid State Electrochem* **2008**, *12*, 1231-1244.
2. Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N., Spontaneous Attachment of Amines to Carbon and Metallic Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19521-19529.
3. Pinson, J.; Podvorica, F., Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 429-439.
4. Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C., Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 491-501.
5. Adenier, A.; Barré, N.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C., Study of the Spontaneous Formation of Organic Layers on Carbon and Metal Surfaces from Diazonium Salts. *Surface Science* **2006**, *600*, 4801-4812.
6. Brooksby, P. A.; Downard, A. J., Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038-5045.
7. Abiman, P.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G., A Mechanistic Investigation into the Covalent Chemical Derivatisation of Graphite and Glassy Carbon Surfaces Using Aryldiazonium Salts. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2008**, *21*, 433-439.
8. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Downard, A. J., Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups to Planar Glassy Carbon Substrates: Evidence for Two Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6629-6634.
9. Breton, T.; Bélanger, D., Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711-8718.
10. Gui, A. L.; Liu, G.; Chockalingam, M.; Le Saux, G.; Harper, J. B.; Gooding, J. J., A Comparative Study of Modifying Gold and Carbon Electrode with 4-Sulfophenyl Diazonium Salt. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1283-1289.

CHAPITRE V

Effet des substituants sur l'efficacité du contrôle radicalaire

Le présent chapitre concerne l'étude du greffage de sels de diazonium, substitués par des groupements aux propriétés électroniques variées, dans des conditions de contrôle radicalaire. La caractérisation électrochimique, l'épaisseur et la composition des films formés permettront de définir le périmètre d'application de la stratégie de contrôle et de mettre en évidence l'importance des mécanismes secondaires de greffage.

1. Présentation de l'approche : impact de la substitution des précurseurs sur le greffage

❖ Contexte

Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction bibliographique (p.54), plusieurs études ont mis en évidence l'effet stérique des substituants des précurseurs diazonium sur la croissance du film organique. Il a été démontré que lorsque les substituants sont encombrants la couverture de surface est abaissée et la croissance de la couche est limitée.¹

En revanche, l'effet électronique des substituants sur la croissance de la couche a très peu été étudié. Ceci peut être expliqué par le fait que le mécanisme radicalaire, généralement considéré comme majoritaire, est peu impacté par l'effet électronique des substituants.

L'objectif de ce chapitre est double :

- étendre le contrôle du greffage à d'autres précurseurs diazonium, différents du 4-nitrobenzènediazonium, afin de valider la stratégie de contrôle ;
- exploiter la méthode de contrôle afin de mettre en exergue les mécanismes secondaires et d'observer l'influence des propriétés électroniques des substituants sur les mécanismes de greffage.

❖ Le choix des précurseurs

Afin de pouvoir négliger l'effet de la gêne stérique des précurseurs, les substituants choisis ont une très faible taille. En revanche, leurs propriétés électroniques sont très différentes, allant d'un effet électroattracteur fort (-CF₃, -NO₂) à un effet mésomère donneur prononcé (-OCH₃). Les substituants -CH₂Cl et -CO₂H sont caractérisés par des propriétés inductives et mésomères intermédiaires. Les précurseurs sont présentés ci-dessous (Figure 5.1) et classés par ordre croissant de leur constante de Hammett.²

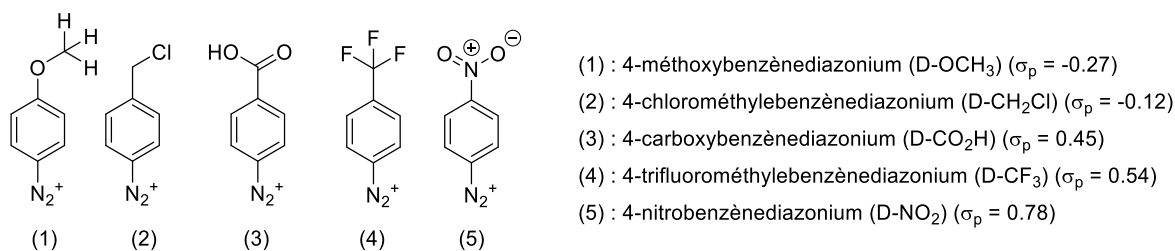


Figure 5.1 : Présentation des différents substituants classés par ordre croissant de leur constante de Hammett.

La constante de Hammett est une évaluation du caractère électroattracteur ou électrodonneur du substituant. Elle est déterminée en comparant le degré d'ionisation d'un acide benzoïque substitué à celui de l'acide benzoïque.² En résumé, plus la constante de Hammett est importante, plus le substituant a un caractère électroattracteur fort et plus le cycle aromatique du précurseur est appauvri en électrons.

De précédents travaux ont révélé une corrélation parfaite entre le potentiel de réduction des précurseurs diazonium substitués et la constante de Hammett (Figure 5.2), mettant en évidence l'impact qu'a l'effet du substituant sur le potentiel de réduction du cation diazonium³⁻⁴ et donc sur le greffage. Plus la constante de Hammett du précurseur est importante, plus le potentiel de réduction du précurseur diazonium est élevé.

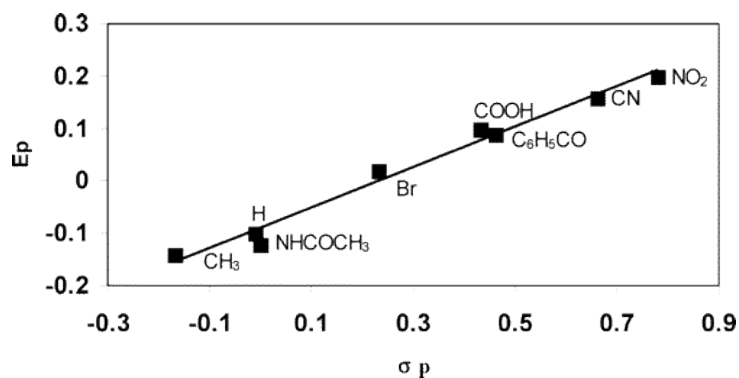


Figure 5.2 : Evolution du potentiel de pic en fonction de la constante de Hammett (extrait de la référence 4).

2. Greffage des précurseurs en présence de piègeurs de radicaux

Il s'agit, dans un premier temps, de caractériser la réactivité électrochimique et l'efficacité du greffage obtenue pour toutes les cibles.

2.1. Comportement voltampérométrique lors du greffage

La figure 5.3 présente les voltampérogrammes obtenus lors du greffage des différents précurseurs.

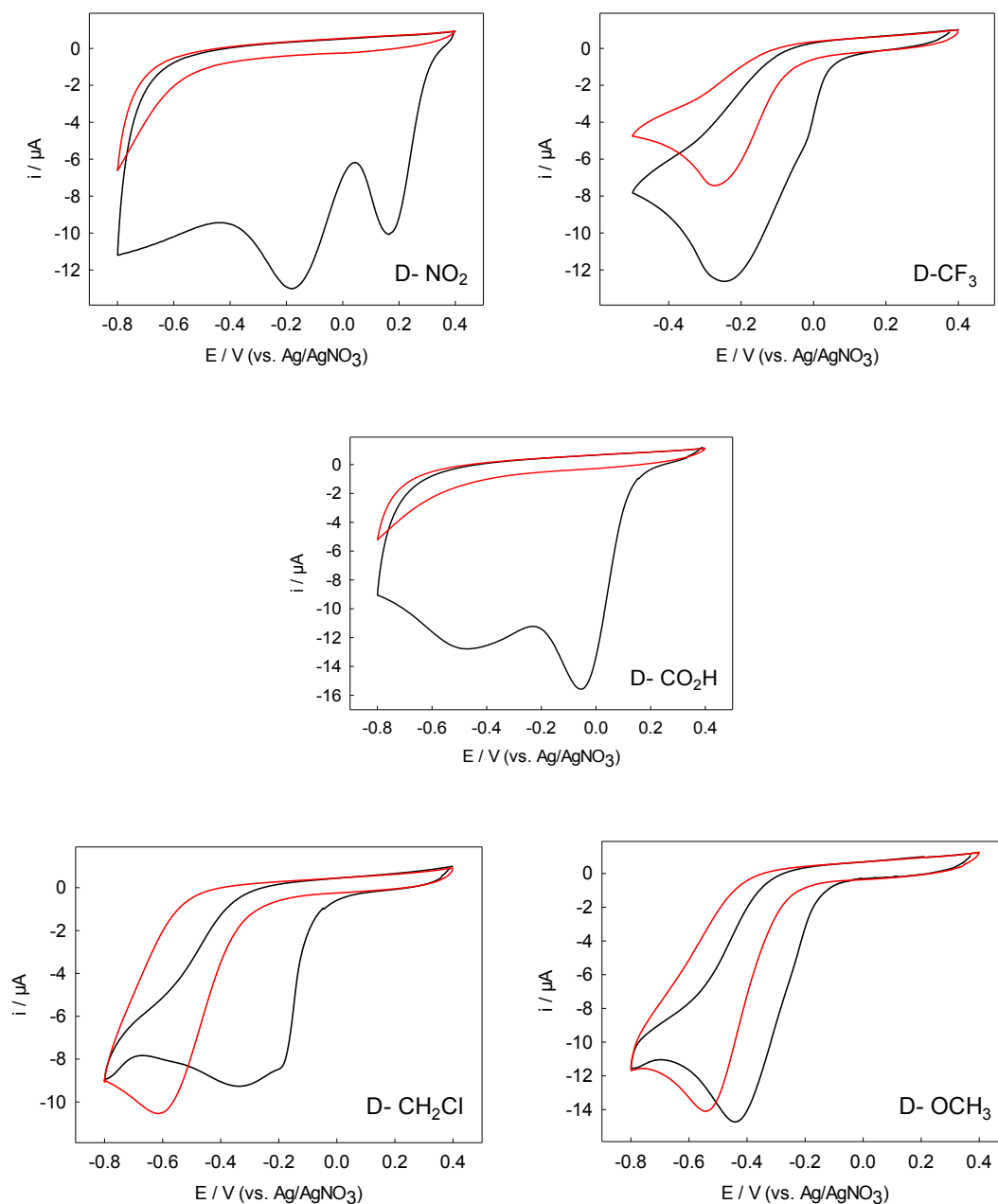


Figure 5.3 : Voltampérométrie de greffage des différents précurseurs (noir) premier cycle, (rouge) second cycle. Solution de 1 mM du précurseur diazonium dans 0,1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Comme attendu, le comportement électrochimique lors du greffage dépend du caractère attracteur du substituant :

- Le voltampérogramme de greffage du 4-NBD est décrit à la p.89. Il présente deux vagues cathodiques à 0.2 et -0.2 V lors du premier cycle, suivi d'une forte passivation lors du second cycle.
- Le précurseur D-CF₃ présente une unique vague cathodique localisée à -0.25 V. La passivation observée lors du second cycle est moins importante pour ce précurseur.
- Le précurseur D-CO₂H présente un voltampérogramme relativement similaire au précurseur D-NO₂. Un système cathodique composé de deux vagues localisées à -0.05 et -0.4 V est observé. La passivation lors du second cycle est forte et similaire à celle observée pour D-NO₂.
- Le précurseur D-CH₂Cl présente une vague de réduction à -0.35 V lors du premier cycle. Le second cycle ne présente pas de forte passivation mais seulement un décalage de la vague de réduction vers les potentiels négatifs.
- Enfin le précurseur D-OCH₃ présente un voltampérogramme très similaire au précurseur D-CH₂Cl avec, lors du premier cycle, une vague de réduction localisée à -0.45 V, puis un décalage de cette vague vers les potentiels négatifs lors du second cycle.

Chacun des précurseurs présente, lors du premier cycle de balayage, une vague de réduction du cation diazonium. En accord avec la littérature, le potentiel de cette vague est dépendant du substituant. Les précurseurs possédant des groupes caractérisés par une constante de Hammett importante (D-NO₂ $\sigma_p = 0.78$, D-CF₃ $\sigma_p = 0.54$) se réduisent à des potentiels plus élevés que les précurseurs possédants des constantes plus faibles (D-OCH₃ $\sigma_p = -0.27$, D-CH₂Cl $\sigma_p = -0.12$).

Lors du second cycle, on observe pour chacun des précurseurs une passivation traduisant le greffage de motifs sur la surface. Cependant, cette passivation est dépendante du substituant. Pour les précurseurs D-NO₂, D-CO₂H, et dans une moindre mesure D-CF₃, le faible courant mesuré lors du second cycle traduit la présence d'un film isolant greffé sur la surface. Pour D-OCH₃ et D-CH₂Cl, la faible passivation de l'électrode peut être expliquée par le greffage d'une couche organique plus fine et/ou plus poreuse et donc une cinétique de greffage moins élevée.

2.2. Confirmation du contrôle radicalaire

Afin de confirmer l'efficacité du piègeur de radicaux lors du greffage des cinq précurseurs, une étude impédancemétrique a été réalisée sur les films générés en présence de concentrations variables en DPPH. La figure 5.4 présente l'évolution de la R_{TC} obtenue.

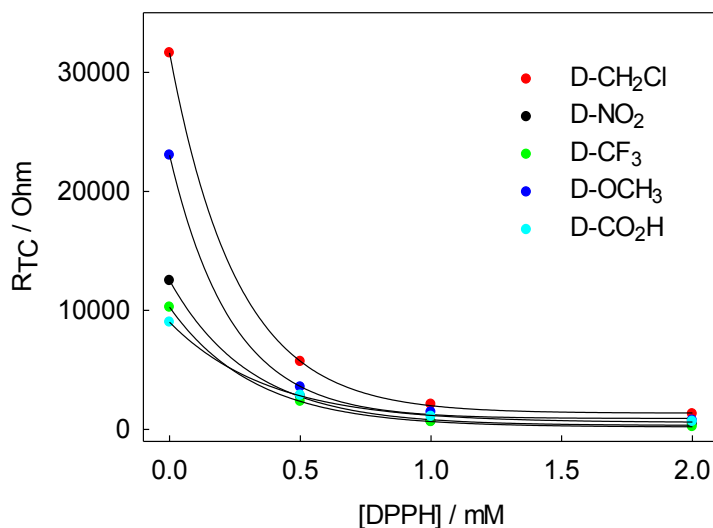


Figure 5.4 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en DPPH dans la solution de greffage pour chacun des précurseurs. Les surfaces ont été modifiées par 2 cycles de voltampérométrie de 0.4 à -0.8 V ; avec une solution de 1 mM du précurseur diazonium dans 0,1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, $v= 50$ mV/s.

Pour chacun des précurseurs, on constate que l'augmentation de la concentration en piègeurs, pendant l'étape de greffage, engendre une diminution de la R_{TC} . Cette évolution traduit une diminution du nombre de motifs greffés sur la surface et valide le principe de contrôle du greffage pour chacun des précurseurs. De nombreuses variables (répulsion électrostatique due aux différents substituants, porosité des couches, hydrophobicité, ...) font qu'il est difficile de comparer les valeurs de R_{TC} entre elles. Cependant, la présence d'un palier de stabilisation, dès l'utilisation de 1 mM DPPH, traduit une efficacité limite du piègeur. Ainsi, lors des études suivantes une concentration de 2 mM DPPH sera utilisée afin de s'assurer que le contrôle du greffage est optimal pour chacun des précurseurs utilisés.

2.3. Suivi gravimétrique in-situ du greffage par EQCM

La figure 5.5 présente l'évolution du taux de recouvrement gravimétrique, en fonction du temps de greffage, à un potentiel fixe de -0.8 V en présence de 2 mM DPPH, soit un potentiel permettant la réduction de tous les sels utilisés.

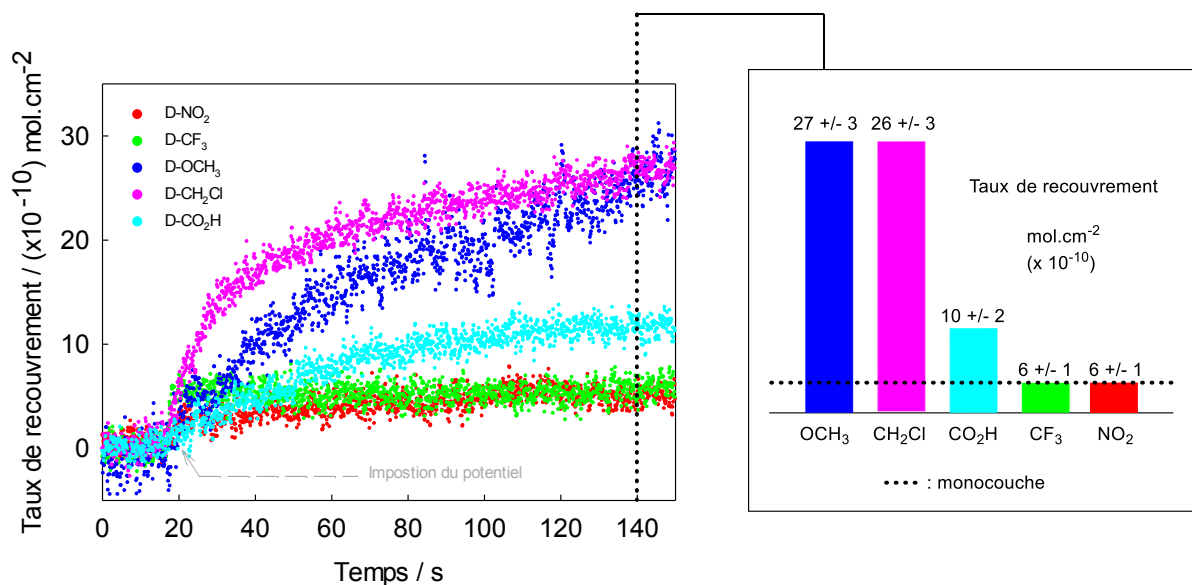


Figure 5.5 : Evolution du taux de recouvrement gravimétrique en fonction du temps de greffage potentiostatique à -0.8 V . Solution de 1 mM du précurseur diazonium, 2 mM DPPH dans $0,1\text{ M}$ $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$, quartz recouvert de carbone.

Trois comportements différents sont observés. Le premier, pour D-NO_2 et D-CF_3 , se traduit par une augmentation rapide du taux de recouvrement se stabilisant dès 20 secondes de greffage à environ $6 \times 10^{-10}\text{ mol.cm}^{-2}$. Le second pour D-OCH_3 et $\text{D-CH}_2\text{Cl}$, se caractérise par une augmentation continue du taux de recouvrement atteignant $27 \pm 3 \times 10^{-10}\text{ mol.cm}^{-2}$ après 140 secondes. Pour $\text{D-CO}_2\text{H}$, un comportement intermédiaire est observé avec une stabilisation à environ $12 \times 10^{-10}\text{ mol.cm}^{-2}$ après 120 secondes de greffage.

Au vu de ces résultats, on constate que le greffage de D-NO_2 et D-CF_3 en présence d'un excès de piègeurs de radicaux conduit à un taux de recouvrement de l'ordre de la monocouche. En revanche, le greffage de D-OCH_3 , $\text{D-CH}_2\text{Cl}$ et dans une moindre mesure de $\text{D-CO}_2\text{H}$, conduit à l'obtention de multicouches malgré la présence d'un excès de DPPH. Ce résultat très surprenant sera discuté à la lumière des résultats obtenus en microscopie à champ proche.

3. Etude de l'impact du substituant sur le film organique greffé.

3.1. Etude morphologique :

L'homogénéité, la topographie et l'épaisseur des films organiques des surfaces de PPF modifiées avec les cinq précurseurs, ont été étudiées par AFM via la méthode du « scratching ».

3.1.1. Modification des surfaces de PPF.

Dans le but de s'affranchir des différences de cinétique de greffage, la modification des surfaces PPF a été réalisée à potentiel contrôlé. Ce mode opératoire permet d'atteindre un état stationnaire et augmente la reproductibilité des mesures. La figure 5.6 présente les chronoampéromètres des cinq précurseurs.

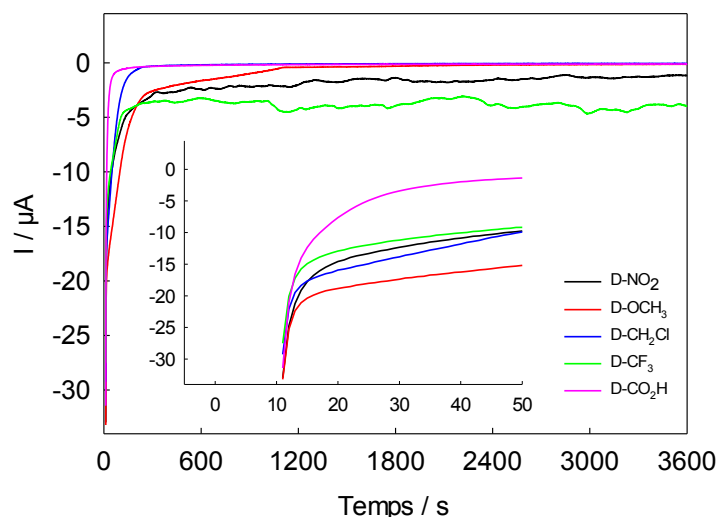


Figure 5.6 : Chronoampérométrie de greffage des cinq précurseurs à un potentiel de -0.8 V , l'inséré est un zoom des 50 premières secondes. Solution de 1 mM du précurseur diazonium dans $0,1\text{ M NBU}_4\text{PF}_6$ /acétonitrile, électrode de carbone vitreux.

Après 35 secondes de greffage, les passivations observées reflètent celles constatées lors de l'étude voltampérométrique. Les précurseurs possédant les substituants NO_2 , CF_3 et CO_2H passivent plus rapidement l'électrode que les précurseurs substitués par OCH_3 et CH_2Cl . Après 50 minutes de greffage, l'ordre des passivations est inversé. En effet, les précurseurs D-OCH_3 et $\text{D-CH}_2\text{Cl}$ passivent davantage l'électrode que les précurseurs D-NO_2 et D-CF_3 . Cette évolution peut être expliquée par le fait que les motifs D-NO_2 , D-CF_3 et $\text{D-CO}_2\text{H}$ produisent des couches denses qui bloquent rapidement le transfert électronique, alors que les motifs D-OCH_3 et $\text{D-CH}_2\text{Cl}$ produisent des couches poreuses qui retardent l'obtention d'un film isolant.

3.1.2. Etude de l'épaisseur des films greffés

Pour l'étude AFM, les greffages seront réalisés à potentiel imposé (-0.8 V) pendant 60 minutes, de façon à limiter le risque de fonctionnalisation incomplète due aux différences de cinétique. Les images obtenues pour des greffages réalisés avec (2 mM) et sans DPPH sont regroupées sur la figure 5.7.

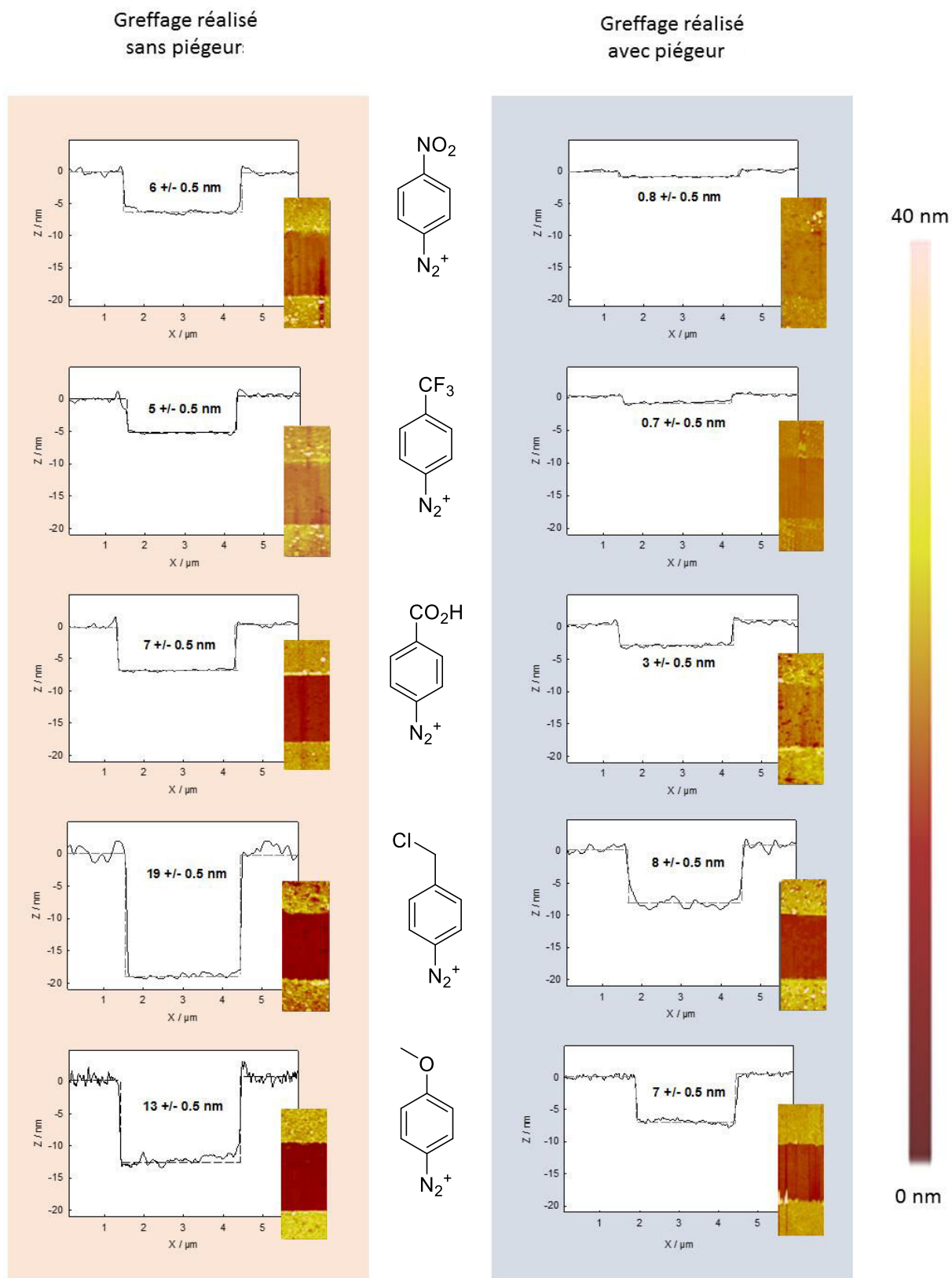


Figure 5.7 : Images et profils de scratches réalisés sur surface de PPF fonctionnalisée par les cinq précurseurs en absence (gauche) et en présence (droite) de DPPH (2 mM) dans une solution de 1 mM du précurseurs en présence dans 0,1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, par chronoampérométrie 60 minutes à -0.8 V.

On constate que les précurseurs D-NO₂ et D-CF₃ produisent des couches d'épaisseur similaire que ce soit en présence ou en absence de DPPH. Sans piègeurs, un film de 5-6 nm d'épaisseur est obtenu, ce qui correspond à une formation de 6 à 7 couches. Lorsque le greffage est réalisé en présence d'un excès de piègeurs, l'épaisseur des films est réduite à 0.8 nm pour D-NO₂ et 0.7 nm pour D-CF₃. En tenant compte de la taille des motifs immobilisés, ces épaisseurs sont compatibles avec la présence d'une monocouche.

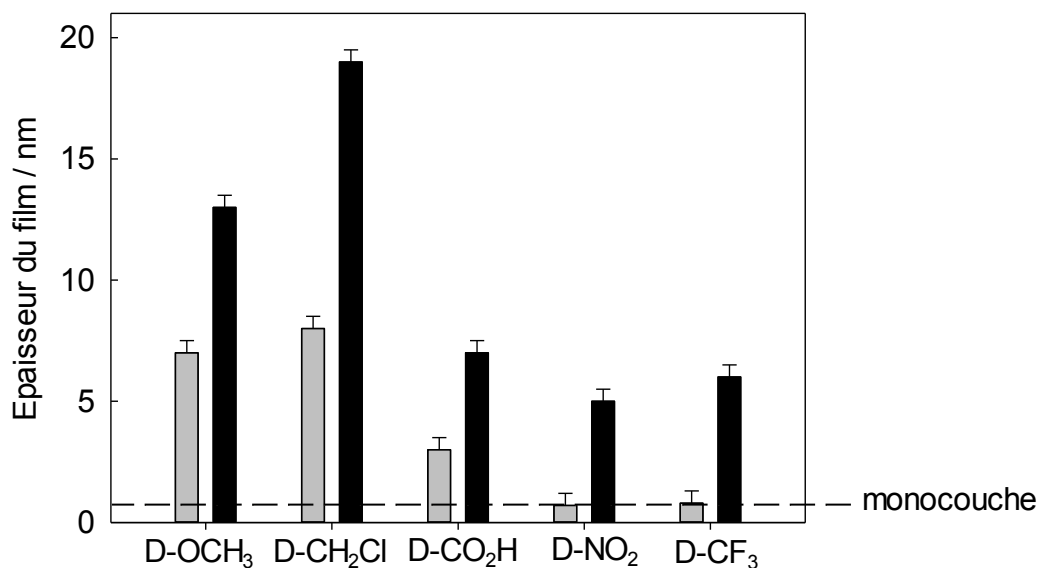


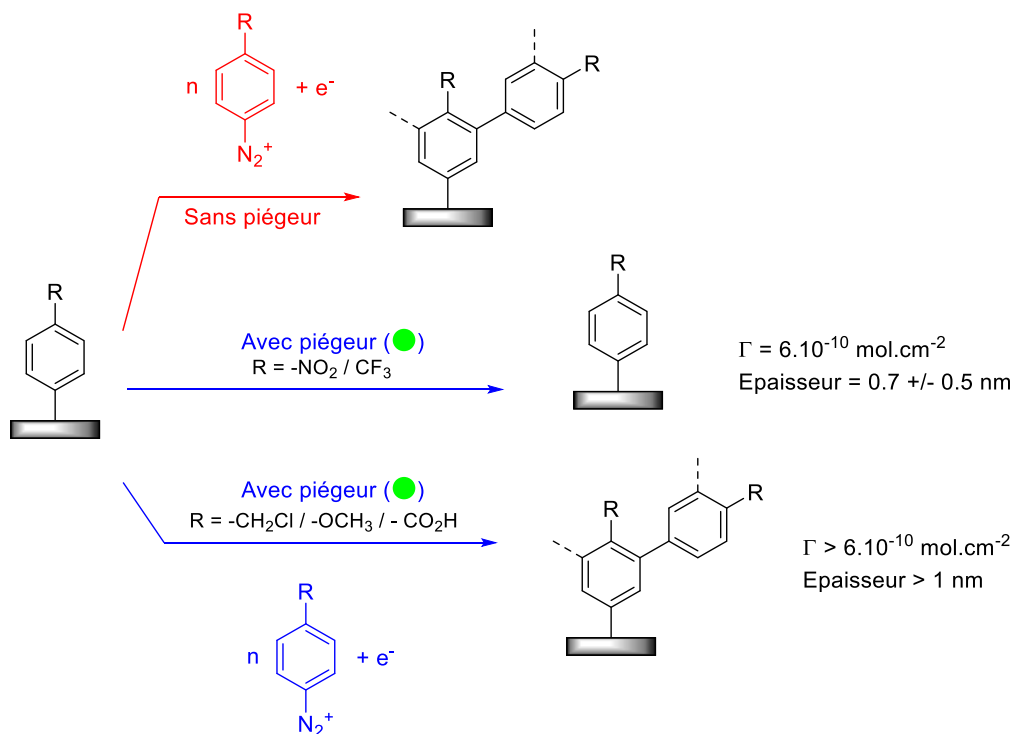
Figure 5.8 : Histogramme récapitulatif des épaisseurs des couches réalisées en absence (noir) et en présence (gris) de piègeurs.

Les résultats obtenus pour D-OCH₃ et D-CH₂Cl sont radicalement différents. En absence de piègeurs les films greffés sont plus épais (19 nm pour D-CH₂Cl et 13 nm pour D-OCH₃), ce qui est en accord avec une croissance importante du film. En présence de piègeurs, bien que la polymérisation radicalaire soit limitée, l'épaisseur des couches dépasse largement celle d'une monocouche (8 nm pour D-CH₂Cl et 7 nm pour D-OCH₃).

Le greffage de D-CO₂H suit un comportement proche de D-NO₂ et D-CF₃ lorsque le greffage est réalisé en absence de piègeurs, avec une épaisseur d'environ 7 nm. En revanche, en présence de piègeurs la polymérisation ne semble pas être strictement stoppée puisque l'épaisseur atteint 3 nm.

Les mesures gravimétriques et AFM sur les surfaces fonctionnalisées en présence de DPPH sont en parfaite corrélation et montrent que la croissance de la couche s'arrête à une monocouche pour les précurseurs D-NO₂ et D-CF₃, alors que la croissance est continue pour

les précurseurs D-OCH₃, D-CH₂Cl et dans une moindre mesure D-CO₂H. La figure ci-dessous résume les résultats obtenus :



Le mécanisme de polymérisation radicalaire étant sélectivement inhibé par la présence de piègeurs de radicaux, la différence de comportement entre ces deux groupes de précurseurs ne peut s'expliquer que par la contribution de mécanismes non radicalaires.

Au vu de la littérature (chapitre bibliographique p.45), l'hypothèse la plus logique est de considérer un greffage des motifs via un lien azoïque (Figure 5.9). Le mécanisme permettant d'expliquer leur présence implique la condensation de l'ion diazonium non réduit sur un motif déjà greffé sur la surface. Toutefois, dans des conditions dites homogènes (solution), la faible électrophilie de l'ion diazonium ne lui permet de réagir que sur des noyaux aromatiques enrichis en électrons par des substituants fortement électrodonneurs comme les fonctions hydroxyle⁵ ou amine.⁶

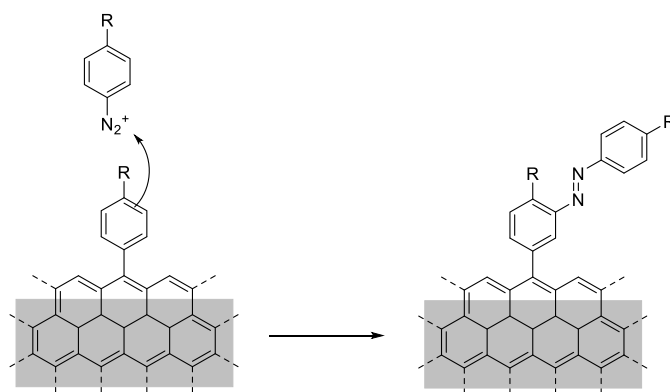


Figure 5.9 : croissance de couche par couplage azoïque.

Une seconde voie de greffage non radicalaire est également envisageable (figure 5.10). Cette deuxième possibilité implique la réaction d'un cation aryle, résultant de la dédiazotation hétérolytique spontanée (cf. chapitre bibliographique p.35), sur un motif déjà immobilisé.

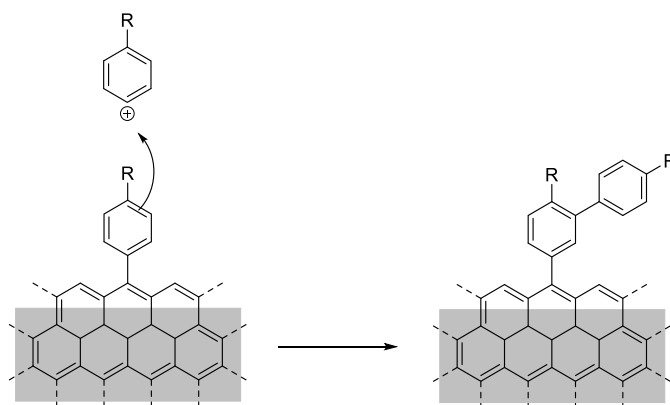


Figure 5.10 : croissance de couche par attaque d'un cation aryle formé suite à la dédiazotation hétérolytique du cation diazonium.

Ce type de mécanisme conduit à prendre en considération deux paramètres qui sont le taux de dédiazotation et la durée de vie du cation aryle généré. Dickson et Eaborn⁷ ont montré qu'il est difficile de caractériser l'impact du substituant sur le taux de dédiazotation à l'aide de l'équation de Hammett puisque les effets mésomères et inductifs doivent être considérés indépendamment l'un de l'autre. Ici, ce paramètre n'est pas déterminant puisque tous les substituants utilisés sont connus pour retarder la dédiazotation.⁷ En ce qui concerne la durée de vie du cation aryle, l'équation de Hammett peut ici être utilisée afin d'évaluer la stabilisation induite par les substituants.⁸ Ainsi, plus le groupement est électrodonneur, plus le cation aryle formé sera stabilisé ($-OCH_3 > -CH_2Cl > -CO_2H > -CF_3 > -NO_2$).

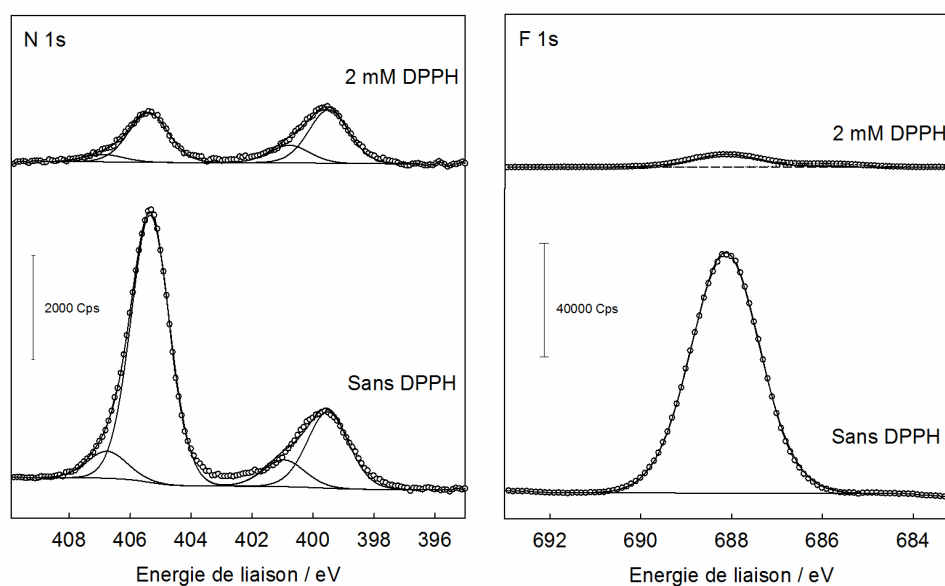
Etant donné que les deux voies de polymérisation non radicalaires passent par une substitution électrophile aromatique, la croissance du film via ces mécanismes devrait être

dépendante de l'activation des positions du cycle aromatique et donc du substituant présent sur le précurseur. Ce point est discuté ci-après, en intégrant les données obtenues par XPS.

3.2. Le rôle de la substitution des précurseurs sur le mécanisme de greffage

3.2.1. Le cas des précurseurs D-NO₂ et D-CF₃

La figure 5.11 présente les profils spectraux des signaux caractéristiques et un tableau des compositions atomiques des surfaces fonctionnalisées avec D-NO₂ et D-CF₃.



	C1s	O1s	N1s (400 eV)	Signaux caractéristique
Native	88.9	11.0	0.1	/
Ar-NO₂	73.2	18.3	2.1	6.4 (N1s 406eV)
Ar-NO₂ (DPPH)	87.0	10.1	1.6	1.3 (N1s 406eV)
Ar-CF₃	74.1	4.4	0.4	21.1 (F 1s)
Ar-CF₃ (DPPH)	87.9	8.0	1.0	3.1 (F 1s)

Figure 5.11 : (Gauche) Spectre N1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitrophényles en absence et en présence de DPPH. (Droite) Spectre F1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs trifluorophényle en absence et en présence de DPPH, le tableau regroupe les composition atomiques.

Dans les deux cas, le pourcentage de l'élément caractéristique est fortement diminué lorsque le greffage est réalisé en présence de DPPH (de 6.4 à 1.3 % pour D-NO₂ et

de 21.1 à 3.1 % pour D-CF₃), ce qui est cohérent avec le résultat obtenu par AFM montrant une division par 8 de l'épaisseur de couche^j.

Les rapports (en pourcentage) N1s (400eV) / N1s (406eV) et N1s (400eV) / F1s ont été utilisés pour estimer la proportion des motifs liés par des groupements -N=N-. Cette proportion passe de 16 à 62 % pour la couche nitrophényle et de 3 à 50 % pour la couche trifluorophényle lorsque la DPPH est ajoutée à la solution de greffage, ce qui représente un changement majeur de la structure de la couche. Comme la présence de DPPH conduit à la formation d'une monocouche, les groupes aryles sont directement liés à la surface. Ainsi, nous pouvons calculer que 3 motifs nitro sur 5 et 1 motif CF₃ sur 2 sont greffés par ce biais (Figure 5.12).

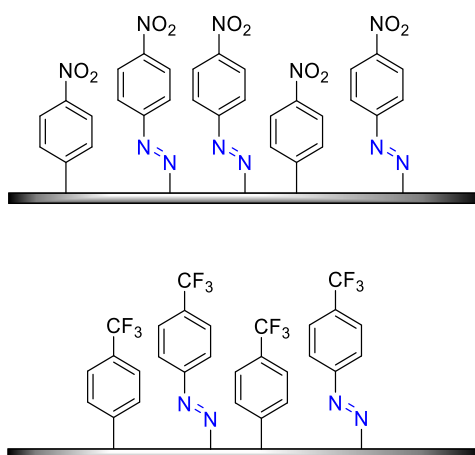


Figure 5.12 : Schématisation des monocouches nitrophényle (haut) et trifluorophényle (bas).

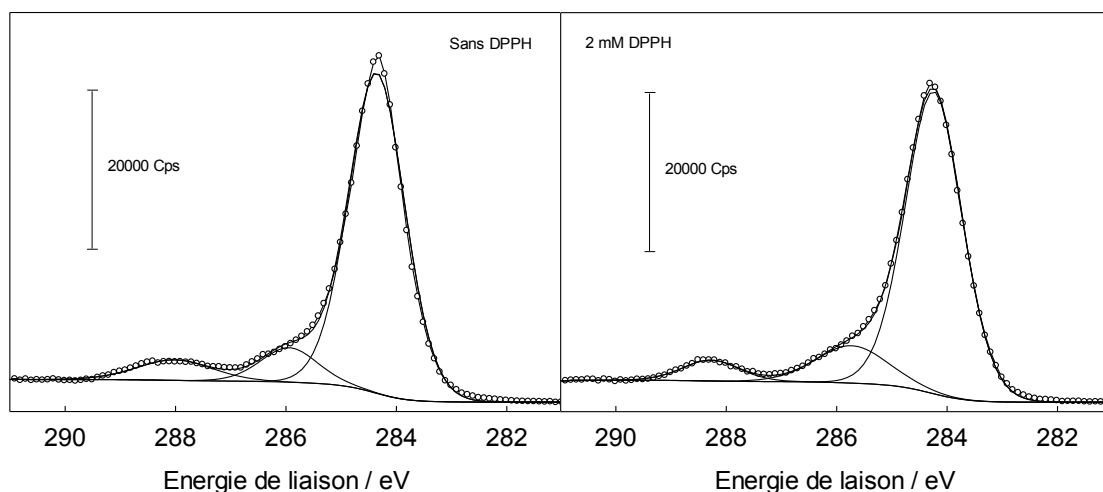
Cette augmentation de la concentration de ponts azo traduit bien la compétition entre greffage radicalaire et attaque électrophile de la surface.

En voyant ces résultats, on peut s'interroger sur l'absence de polymérisation par substitution électrophile aromatique. L'explication est attribuée à la désactivation des cycles par les groupes NO₂ et CF₃, qui défavorise fortement cette réaction.

3.2.2. Le cas du précurseur D-CO₂H

La figure 5.13 présente le spectre XPS de cœur C1s de la surface modifiée par D-CO₂H avec et sans DPPH, ainsi que le tableau regroupant les compositions atomiques.

^j Le profil spectral N1s met également en évidence la présence de NBu₄⁺ avec la présence d'un pic à 401.8 eV.



	C1s	O1s	N1s (400 eV)	Signaux caractéristiques
Native	88.9	11.0	0.1	/
Ar-CO₂H	74.5	19.0	1.3	5.2 (C 1s 288eV)
Ar-CO₂H (DPPH)	75.9	17.2	2.6	4.3 (C 1s 288eV)

Figure 5.13 : Spectre C1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs carboxyphényles en absence et en présence de DPPH. Le tableau liste les compositions atomiques.

La présence d'une composante située à 288 eV, caractéristique de l'état oxydé + III de la fonction carboxy, confirme la fonctionnalisation. La concentration de cette composante est abaissée de 5.2 à 4.3 % lorsque le greffage est réalisé en présence de DPPH. Cette différence est un peu plus faible qu'escompté au regard des résultats AFM (épaisseur de couche divisée par deux).

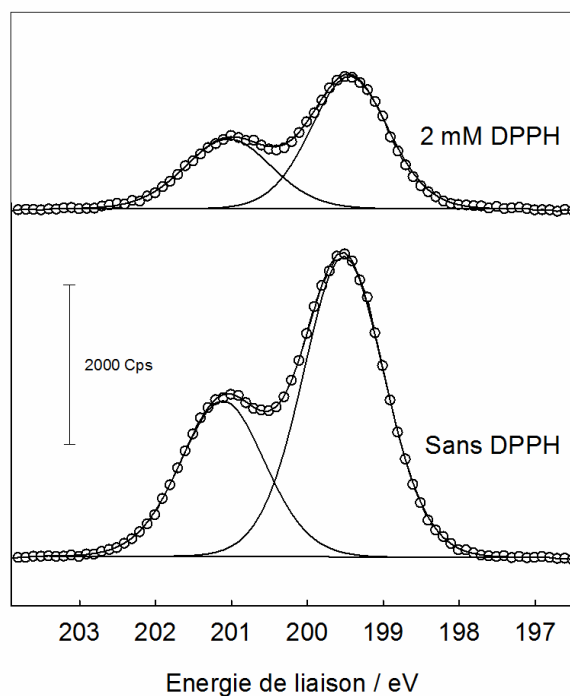
Le signal N1s à 400 eV révèle la présence de liens azoïques dans le film organique. Le calcul du rapport N1s (400 eV) / C1s (288 eV) montre que la proportion de motifs immobilisés via un pont azoïque est de 13 % lorsque le greffage est réalisé en absence du piègeur et de 30 % en présence de DPPH. Le greffage étant de type multicouche, en présence et en absence de DPPH, la localisation des liens azoïques est complexe sans le recours à des techniques complémentaires telles que la spectrométrie de masse (TOF-SIMS).⁹

En absence du piègeur, la formation multicouche observée par AFM et EQCM peut être majoritairement attribuée à la polymérisation radicalaire comme c'est le cas pour les précurseurs D-NO₂ et D-CF₃. En présence du piègeur les effets électroniques du groupement carboxy doivent être pris en compte pour expliquer la croissance de couche. En effet, le

groupement CO_2H a un effet électroattracteur modéré, il ne permet pas les réactions d'addition électrophile avec des sels de diazonium dans des conditions dites homogènes (solution). Par conséquent, la croissance de la couche via une substitution électrophile aromatique avec un cation aryldiazonium semble peu probable mais reste possible. La croissance via une substitution électrophile aromatique avec un carbocation aryle (produit par dédiazotation spontanée) semble être plus favorable. En effet, le caractère électrophile du cation aryle est supérieur à celui de l'ion diazonium et pourrait être suffisant pour permettre la réaction avec le noyau aromatique modérément désactivé.

3.2.3. Le cas du précurseur D- CH_2Cl

Dans le cas du précurseur D- CH_2Cl , la présence d'un signal $\text{Cl}2p_{3/2}$ et $\text{Cl}2p_{1/2}$ (Figure 5.14) confirme le greffage.



	C 1s	O 1s	N 1s (400eV)	Signaux caractéristique
Native	88.9	11.0	0.1	/
Ar- CH_2Cl	82.9	12.4	2.6	2.1 (Cl 2p)
Ar- CH_2Cl (DPPH)	89.6	8.4	1.2	0.8 (Cl 2p)

Figure 5.14 : Spectre $\text{Cl}2p$ d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs chlorométhylephényle en absence et en présence de DPPH. Le tableau résume les compositions atomiques.

La fonctionnalisation en présence de DPPH a pour effet de diminuer le signal caractéristique Cl2p qui passe de 2.1 à 0.8 % lorsque la DPPH est utilisée. Cependant, le pourcentage de chlore sur la surface est, dans les deux cas, étonnamment faible alors que la microbalance électrochimique à cristal de quartz a révélé une concentration de surface élevée et l'AFM une épaisseur de couche importante. Ce faible pourcentage ainsi que le pourcentage un peu élevé d'oxygène (12.4 % alors que le motif CH₂Cl n'en contient pas) sont difficilement explicables mais il n'est pas exclu que les conditions réductrices de l'électrogreffage prolongé engendrent une hydrolyse partielle des groupes chlorométhyle en hydroxyle,¹⁰⁻¹¹ induisant une diminution de la concentration en chlore et une augmentation de celle d'oxygène.

Les études AFM ont montré des couches d'épaisseur supérieures à 7 nm que ce soit pour le greffage réalisé en présence ou en absence du piègeur. Le faisceau XPS ne pénétrant que les 10 premiers nanomètres de la couche, nous pouvons supposer que l'oxygène détecté dans la couche ne provient pas de la surface carbonée, mais uniquement de l'hydrolyse des groupes chlorométhyles (soit 12 % en absence de DPPH et 8.4 % en présence de DPPH). Ainsi, les ratios N1s (400eV) / (Cl2p + O1s) indiquent que 9 % des motifs seraient immobilisés via un lien azoïque lorsque le greffage est réalisé en absence de DPPH, et 7 % lorsque le piègeur est utilisé.^k

D'un point de vue électronique, les motifs chlorométhyle et hydroxyméthyle n'ont pas d'effet car l'effet attracteur (-I) du chlore ou du groupement oxygéné est compensé par l'effet donneur (+I) du méthyle. La faible proportion de motifs liés par ponts azoïques, et le caractère électrophile plus fort pour le cation aryle par rapport à l'ion diazonium, vont dans le sens de la prédominance d'un mécanisme de greffage impliquant la dédiazotation du cation diazonium. Compte tenu de l'épaisseur des couches, la faible différence de proportion de motifs liés par ponts azoïques entre les surfaces fonctionnalisées avec et sans DPPH n'a rien de surprenant. En effet, si on suppose que la réduction du précurseur devient très faible, voire nulle lorsque le film organique atteint 5-6 nm (en raison de la passivation induite par le film), la composition de la partie superficielle de la couche (au-delà de 6 nm) doit être similaire, que le film soit réalisé en présence ou en absence de DPPH.

^k A noter que cette valeur doit être sous-estimée, car il n'est pas exclu que l'oxygène du substrat contribue au signal XPS du film mince.

3.2.4. Le cas du précurseur D-OCH₃

Le tableau 5.1 rassemble les compositions atomiques des couches formées en absence et en présence du piègeur.

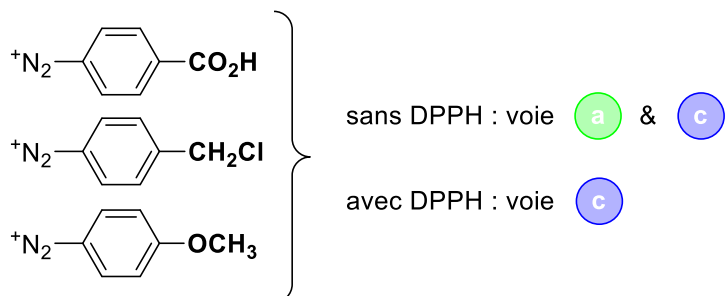
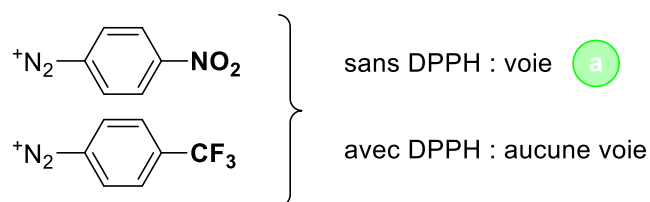
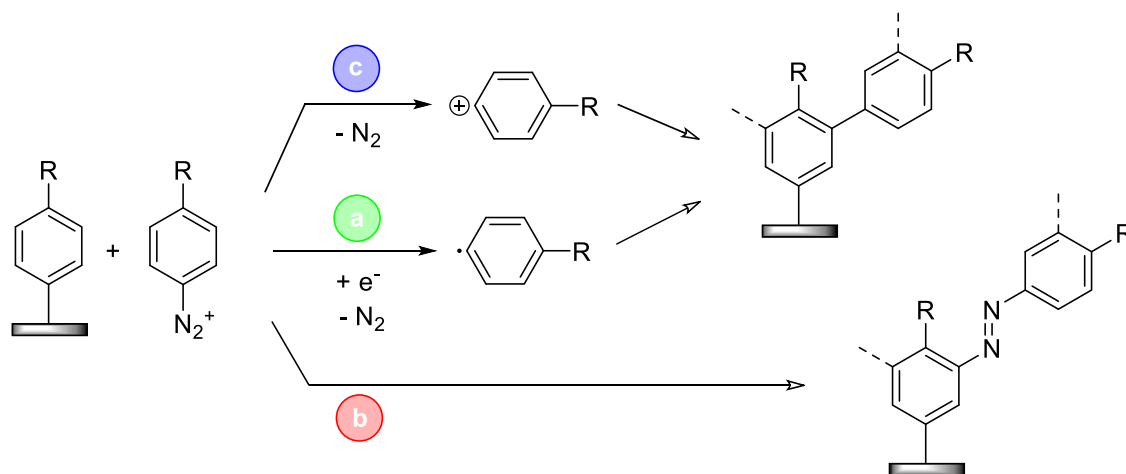
	C1s	O1s	N1s (400 eV)
Native	88.9	11.0	0.1
Ar- OCH₃	83.7	15.1	1.2
Ar- OCH₃ (DPPH)	84.5	14.1	1.4

Tableau 5.1 : Composition atomique des surfaces de carbone vitreux modifiées par des motifs méthoxyphényle en absence et en présence de piègeurs.

L'augmentation du pourcentage atomique de l'oxygène pour les deux surfaces greffées (15.1 % sans DPPH et 14.1 % avec DPPH) confirme la fonctionnalisation. Comme pour les couches réalisées avec D-CH₂Cl, les études AFM ont révélé des couches de forte épaisseur, que le greffage soit réalisé en présence ou en absence de DPPH. En supposant que la concentration en oxygène détectée soit uniquement celle de la couche organique, l'exploitation du signal N1s localisé à 400 eV donne accès au pourcentage de motifs immobilisés via un lien azoïque, soit 4 % lorsque le greffage est réalisé en absence du piègeur et 5 % lorsque le greffage est réalisé en présence du piègeur. Comme vu précédemment dans le cas de la surface modifiée avec D-CH₂Cl, cette faible différence peut être expliquée par la présence d'une couche d'épaisseur importante. En effet, si on suppose que la production de radicaux est stoppée par la passivation induite par une couche d'épaisseur de 5-6 nm, la croissance des films au-delà de cette épaisseur doit principalement être due à des mécanismes non radicalaires. La technique XPS ne sondant que la partie superficielle de la couche, il n'est pas étonnant d'obtenir des compositions chimiques similaires que la couche soit réalisée en présence ou en absence de DPPH.

Le groupe méthoxy possède un effet mésomère donneur (+M) de l'oxygène qui enrichissent en électrons le noyau aromatique du précurseur, le rendant activant pour une substitution électrophile aromatique. Cet effet donneur a également pour conséquence de stabiliser fortement le cation aryle formé par dédiazotation spontanée. Ces informations, ainsi que l'observation de faibles taux de liens azoïques dans les films, laissent penser qu'au-delà des 5-6 nm la croissance du film se réalise principalement via la substitution électrophile aromatique impliquant le cation aryle.

L'effet des substituants sur l'orientation préférentielle des mécanismes de greffage peut se résumer de la façon suivante :



3.2.5. Etude complémentaire

Dans le but de valider ces résultats, des expériences complémentaires ont été réalisées (Figure 5.15). L'idée est de réaliser des films épais composés d'un groupement activant (OCH₃) ou d'un groupement désactivant (CF₃) et de les immerger dans une solution d'ion 4-nitrobenzènediazonium. D'après nos résultats, seul le film possédant les motifs OCH₃ devrait permettre l'immobilisation d'une couche supplémentaire.

Le protocole de fonctionnalisation suivant a été réalisé :

- 1 Greffage d'une première couche à l'aide de trifluorobenzènediazonium (D-CF₃), et de methoxybenzènediazonium (D-OCH₃) à potentiel constant de 60 min afin de générer des couches homogènes passivantes.
- 2 Immersion de la surface fonctionnalisée dans une solution de 4-nitrobenzènediazonium pendant une durée de 60 min.

Les résultats attendus peuvent se résumer selon le schéma ci-dessous.

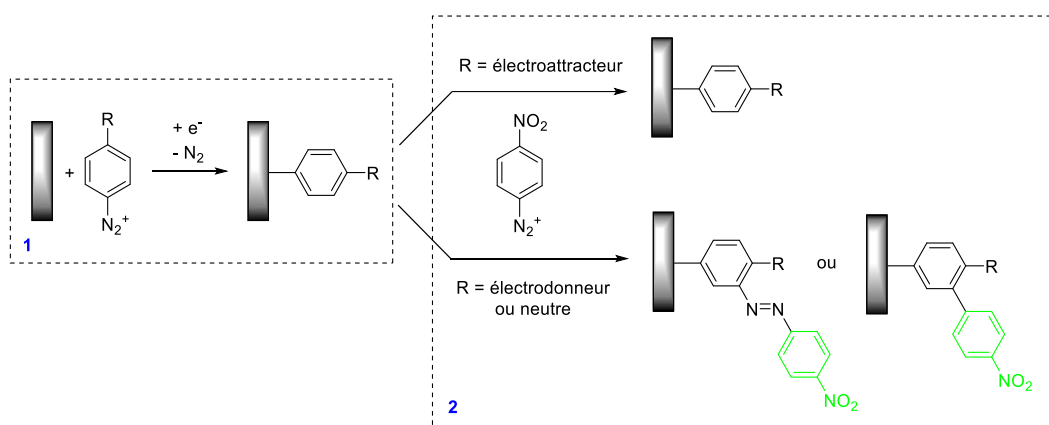


Figure 5.15 : Schéma de l'étude complémentaire.

Les motifs de la première couche (CF₃ et OCH₃) n'étant pas électroactifs, une étude impédancemétrique a été réalisée après la première étape. La figure 4.16 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour une surface native et les deux surfaces modifiées.

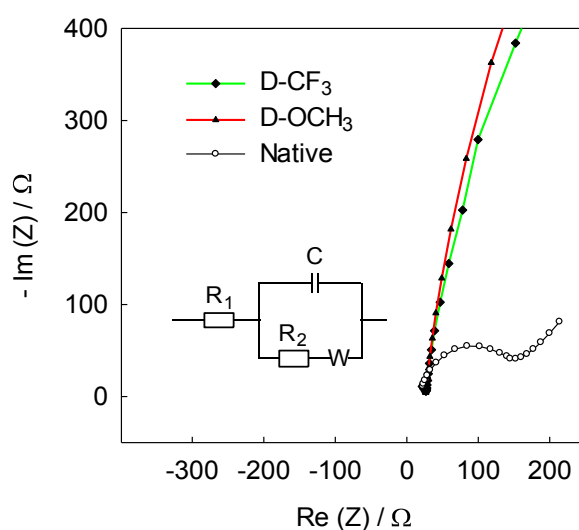


Figure 5.16 : Diagramme de Nyquist d'une électrode native et modifiée par D-CF₃ et D-OCH₃.
Solution 5 mM Fe(CN)₆³⁻/ 5 mM Fe(CN)₆⁴⁻ dans 0.1 M KCl.

Les surfaces fonctionnalisées par D-CF₃ et D-OCH₃ induisent une forte augmentation de la résistance de transfert de charge à des valeurs respectives d'environ 9000 et 15000 Ω, ce qui confirme leur fonctionnalisation.

Après trempage dans la solution de 4-NBD, les voltampérogrammes présentés en figure 5.17 sont obtenus.

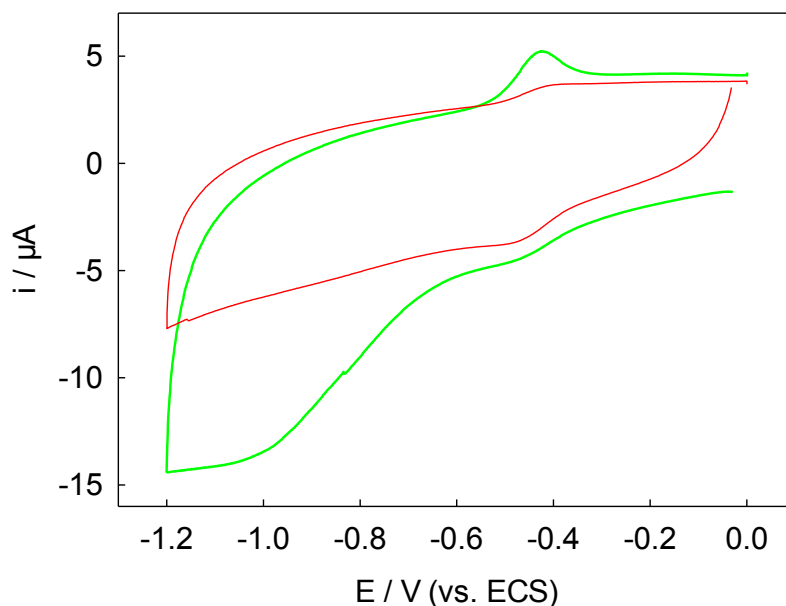


Figure 5.17 : Voltampérogrammes des électrodes modifiées par D-CF₃ (rouge) et D-OCH₃ (vert) après trempage de 60 minutes dans une solution d'ion 4-nitrobenzènediazonium. Solution d'étude 0.1 M KOH, vitesse de cyclage : 50 mV/s.

On observe, pour la surface modifiée avec D-OCH₃ le signal classique de la fonction nitro décrit précédemment (réduction des fonctions nitro à -1 V et oxydation des motifs hydroxylamine à -0.4 V). L'intégration de l'aire sous le pic d'oxydation conduit à l'obtention d'un taux de recouvrement de $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. A l'inverse, la surface modifiée avec D-CF₃ présente uniquement, à -0.45 V, une faible réduction due à la présence d'oxygène dans la solution d'étude.

Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats précédents. Seule la surface fonctionnalisée avec un précurseur possédant un substituant électrodonneur a permis un second greffage spontané avec le sel de 4-nitrobenzènediazonium. Par ailleurs, le motif 4-nitrophényle greffé, possédant un substituant fortement électroattracteur, il est logique que seule une formation de l'ordre de la monocouche puisse être greffée sur le film de D-OCH₃.

3.3. Bilan sur l'effet des substituants sur la croissance des films

On constate que l'effet électronique des substituants a un impact important sur la croissance du film organique. L'utilisation de substituants fortement électroattracteurs permet d'inhiber les mécanismes secondaires par substitution électrophile aromatique. Dans ces cas, la croissance limitée s'explique par une polymérisation radicalaire classique. En revanche, lorsque le précurseur possède un substituant neutre ou activant, ces mécanismes secondaires sont autorisés et expliquent des croissances de couches plus étendues. Ce résultat indique que l'utilisation de précurseurs judicieusement choisis autoriserait le greffage de films épais dans des conditions où la réduction du cation aryldiazonium est impossible (substrats non conducteurs par exemple).

3.4. Limite de la méthode de contrôle du greffage

Cette étude montre que la pleine efficacité du contrôle radicalaire ne peut être obtenue qu'en utilisant des précurseurs substitués par des groupements désactivant le cycle aromatique. Dans le cas de substituants enrichissant le cycle, des mécanismes secondaires de polymérisation faisant intervenir des entités cationiques (diazonium ou cation aryle) deviennent prépondérants (Figure 5.18).

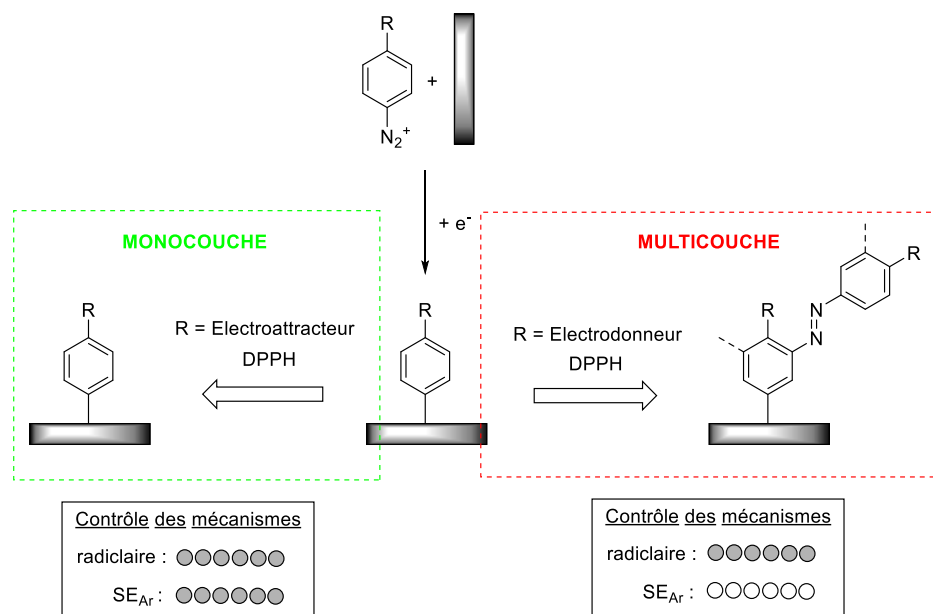


Figure 5.18 : Schéma résumant le contrôle du greffage en présence de DPPH selon que le précurseur possède un substituant électroattracteur (droite) ou électrodonneur (gauche).

Ainsi, pour réaliser une monocouche via l'utilisation de piègeurs de radicaux il est nécessaire de choisir un sel de diazonium qui possède un substituant électroattracteur.

Ces travaux ont été valorisés par la réalisation d'un article scientifique dans le journal *Journal of physical chemistry C*. Cet article est fourni à la fin de ce manuscrit.

4. Références

1. Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P., Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group to Form an Active Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14039-14041.
2. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W., A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 165-195.
3. Laforgue, A.; Addou, T.; Bélanger, D., Characterization of the Deposition of Organic Molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir* **2005**, *21*, 6855-6865.
4. Baranton, S.; Bélanger, D., Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 24401-24410.
5. Haghbeen, K.; Tan, E. W., Facile Synthesis of Catechol Azo Dyes. *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 4503-4505.
6. Szele, I.; Zollinger, H., Azo Coupling Reactions Structures and Mechanisms. In *Preparative Organic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1983**; pp 1-66.
7. Dickinson, J. D.; Eaborn, C., 608. The Reactivities of Substituted Benzophenones in Oxime Formation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 3036-3040.
8. S. J. Canning, P.; McCrudden, K.; Maskill, H.; Sexton, B., Rates and Mechanisms of the Thermal Solvolytic Decomposition of Arenediazonium Ions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1999**, 2735-2740.
9. Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S., Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4570-4575.
10. Wang, H.; He, L.; Sui, G.-J.; Lu, J.-X., Electrocatalytic Reduction of PhCH₂Br on a Ag-Y Zeolite Modified Electrode. *RSC Advances* **2015**, *5*, 42663-42665.
11. de Souza, R. F. M.; Laurent, M.; Léonel, E.; Cachet-Vivier, C.; de Souza, C. A.; Areias, M. C. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M., Electrochemical Reduction of Benzyl Chloride on Silver, Graphite and Silver/Graphite Powder Macroelectrodes. *Electrochimica Acta* **2015**, *167*, 105-111.

CHAPITRE VI

Elaboration d'une Plateforme Monocouche Fonctionnelle

En tirant partie des résultats obtenus, nous présentons ici la préparation d'une plateforme réactive monocouche dédiée à la post-fonctionnalisation d'entités variées.

L'élaboration contrôlée de la plateforme sera menée de front avec une élaboration classique afin d'évaluer le gain apporté par notre approche sur chaque étape de la réalisation. Les deux plateformes seront ensuite fonctionnalisées par un motif TEMPO. Les propriétés du motif immobilisé seront exploitées afin de caractériser l'impact de l'épaisseur de la plateforme fonctionnelle sur les propriétés du film organique et déterminer le gain procuré par la stratégie de contrôle.

1. Contexte

Présentée dans le chapitre bibliographique (p.48), la post-fonctionnalisation permet d'immobiliser sur substrat des motifs dont il est difficile, voire impossible, d'isoler le sel de diazonium. Cette méthode permet d'étendre à de nombreux domaines d'application la fonctionnalisation de surface par réduction de précurseurs aryldiazonium. Cependant, le manque de contrôle ne permet pas une compréhension approfondie des relations structure/propriété des matériaux élaborés. Actuellement, les méthodes permettant l'obtention de couches d'épaisseur contrôlée et reproductible, autorisant la post-fonctionnalisation, sont rares et nécessitent des étapes de synthèse en amont de la fonctionnalisation.¹

L'objectif de cette étude est d'une part, d'exploiter la méthode du piégeage radicalaire pour obtenir aisément des couches d'accroche d'épaisseur contrôlée et reproductible, et d'autre part, de quantifier l'impact qu'a l'épaisseur de la couche d'accroche sur les propriétés spécifiques du matériau.

2. Description de l'approche

2.1. La fonctionnalisation en deux temps

La méthode de post-fonctionnalisation nécessite dans un premier temps l'immobilisation d'un film organique possédant un site chimiquement réactif permettant un couplage entre celui-ci et le motif d'intérêt.

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, le contrôle du greffage par l'utilisation de piègeurs de radicaux est optimal lorsque le précurseur diazonium possède un substituant fortement électroattracteur. L'idée est donc d'utiliser le sel de 4-nitrobenzènediazonium qui, une fois immobilisé sur la surface, pourra être réduit en fonction amine compatible avec une post-fonctionnalisation via un couplage peptidique. La figure 6.1 schématise l'approche.

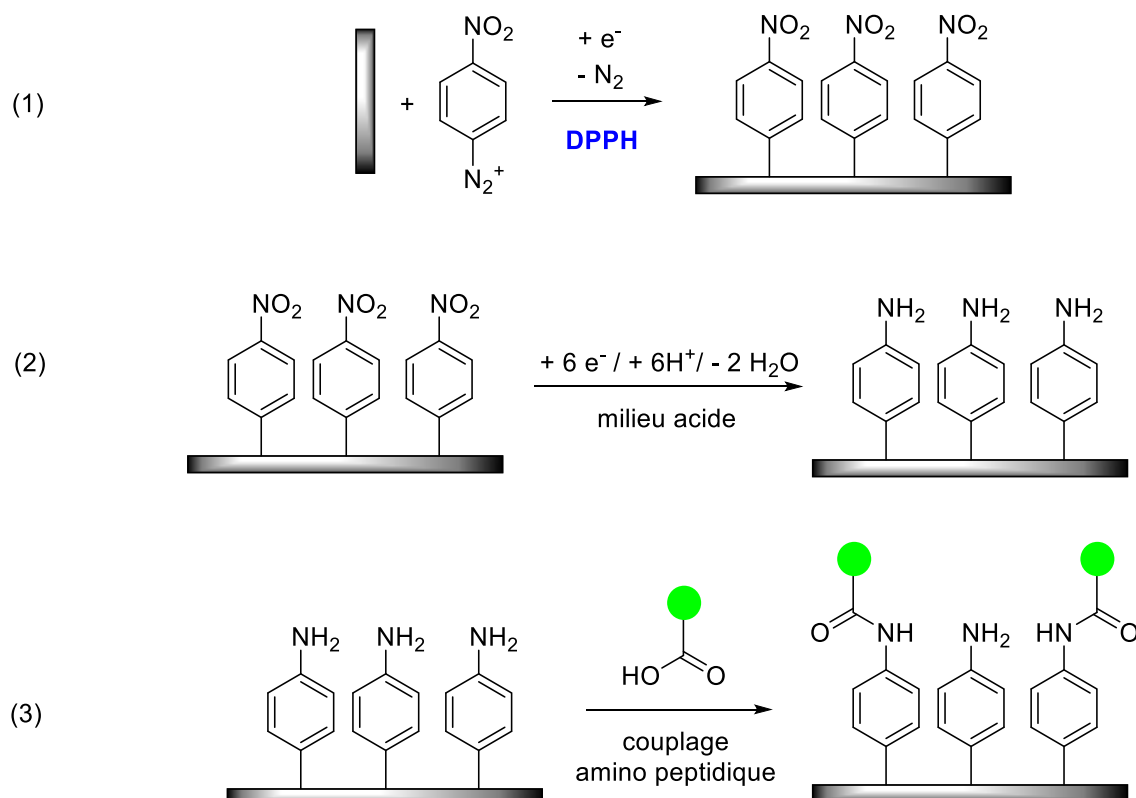


Figure 6.1 : Schématisation de l'approche de post-fonctionnalisation.

Cette approche a déjà été réalisée sans l'utilisation de piègeurs.² Elle a permis l'immobilisation de motifs ferrocène sur substrat de carbone vitreux et montré que l'épaisseur de la couche influence fortement les propriétés catalytiques du motif immobilisé. Cependant, cette étude a été réalisée sur des films d'épaisseurs, certes variées, mais toutes supérieures à celle d'une monocouche. Plus récemment, Creus et coll. ont utilisé cette approche pour permettre l'électrodéposition de nanoparticules d'or sur surface d'HOPG (Highly Ordered Pyrolyti Graphite). Ils rapportent que la réalisation contrôlée de la plateforme, en présence de piègeurs de radicaux, est nécessaire afin de conserver la conductivité du substrat, et de ce fait autoriser l'électrodéposition des nanoparticules.³ Malgré des résultats très intéressants, ces études ont été réalisées soit sur une plateforme multicouche, soit sur une plateforme monocouche, elles n'ont donc pas permis de visualiser la différence de comportement qui peut exister entre mono- et multicouche.

Une fois la plateforme aminophényle réalisée, elle sera fonctionnalisée par le radical aminoxyle TEMPO.

2.2. La sonde électrochimique choisie

❖ Les radicaux aminoxyles

Les propriétés physico-chimiques des radicaux aminoxyles ont fait l'objet de nombreux travaux. Ces composés ont été utilisés en tant qu'étalons en résonance paramagnétique électronique ou comme médiateurs dans la polymérisation radicalaire contrôlée. En 1965, Golubev décrit l'oxydation d'alcools primaire et secondaire par les radicaux aminoxyles.⁴ Depuis, l'oxydation régiosélective des alcools primaires est devenue la principale application de ce type de composés,⁵ notamment pour la transformation des dérivés osidiques.⁶

❖ Le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy (TEMPO)

Le plus connu des radicaux aminoxyles est le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy couramment appelé TEMPO. Cette molécule a la particularité d'être électroactive aussi bien en milieu organique⁷ qu'aqueux.⁸ Elle possède une forme réduite (hydroxylamine) et une forme oxydée (oxoammonium) qui possède les propriétés déshydrogénantes nécessaires pour réaliser l'oxydation des fonctions alcools.

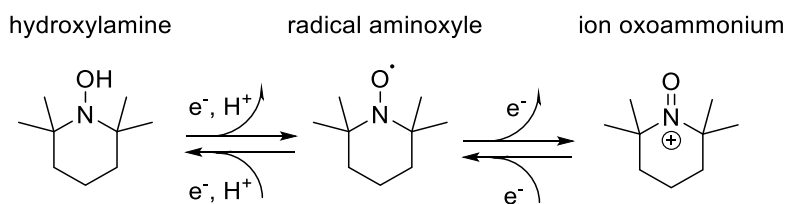


Figure 6.2 : Présentation des trois formes du TEMPO.

La figure 6.3 présente le voltampérogramme cyclique du TEMPO enregistré en milieu organique.

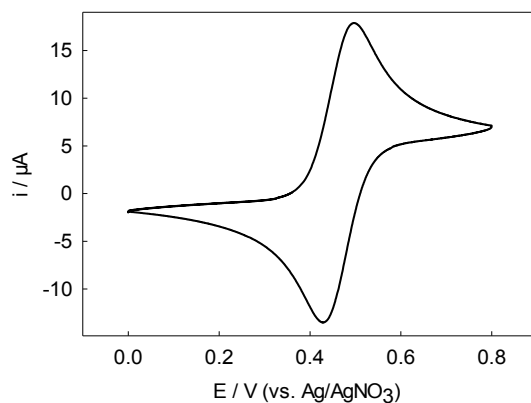


Figure 6.3 : Voltampérogramme d'une solution de 1 mM de TEMPO dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, sur électrode de carbone vitreux, $v=100 \text{ mV/s}$. La concentration en AgNO_3 de l'électrode de référence est de 0.01M

Le système réversible localisé à 0.45 V (vs. Ag/AgNO₃) correspond au couple redox radical aminoxyle / oxoammonium. Ce système présente les caractéristiques d'un système rapide⁹ avec un écart pic à pic proche de 60 mV et un ratio I_{pa}/I_{pc} égale à 1.

❖ Son utilisation en électrocatalyse

Qu'il soit en solution¹⁰ ou immobilisé sur une électrode¹¹, le TEMPO peut être régénéré électrochimiquement via le cycle catalytique présenté p.182.

Le TEMPO est donc une sonde de choix puisqu'il permet une étude électrochimique grâce à son système redox caractéristique, et une étude des relations structure/réactivité en mettant en œuvre la surface modifiée en conditions d'électrocatalyse.

3. Elaboration de la couche fonctionnelle

La couche fonctionnelle est réalisée en deux étapes :

- greffage d'un film de 4-nitrophényle par réduction du sel de 4-nitrobenzènediazonium.
- conversion des fonctions nitrophényles en fonction aminophényles par électroréduction.

Nous mènerons de front l'élaboration contrôlée (en présence de DPPH) et non contrôlée (en absence de DPPH) de la couche, de façon à comparer les résultats et évaluer les gains procurés par l'approche contrôlée. Il est important de noter que pour cette étude, les surfaces de PPF et les études de « scratching » (AFM) ont été effectuées à MOLTECH-Anjou grâce au transfert technologique opéré à partir du laboratoire du professeur Downard en Nouvelle Zélande. Pour cette raison, nous redétaillerons les résultats obtenus.

3.1. Greffage du film de 4-nitrophényle

La fonctionnalisation a été réalisée par chronoampérométrie en absence et en présence de DPPH pendant une durée de 60 minutes.

❖ Caractérisation électrochimique

La figure 6.4 présente les voltampérogrammes des surfaces modifiées en absence et en présence de DPPH.

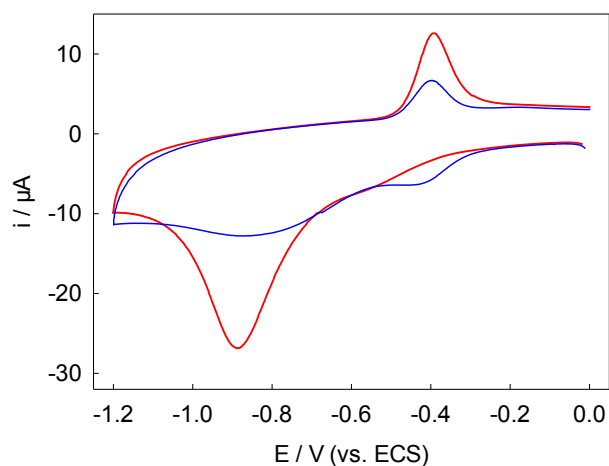


Figure 6.4 : Voltampérométrie d'une électrode de carbone vitreux modifiée par des motifs 4-nitrophényle en absence (rouge) et en présence (bleu) de 2 mM de DPPH. Solution de 0.1 M KOH, surface de carbone vitreux modifiée, $v=50$ mV/s.

Comme montré précédemment, on constate une chute du taux de recouvrement de 16.5 à 6.1×10^{-10} mol.cm⁻² lorsque le greffage est réalisé en présence de DPPH, traduisant le contrôle de la polymérisation.

❖ Caractérisation par microscopie à champ proche

Les surfaces modifiées, en absence et en présence de DPPH, ont été étudiées par AFM couplée à la méthode du scratching. La figure 6.5 présente les profils ainsi que les images 2D et 3D obtenues.

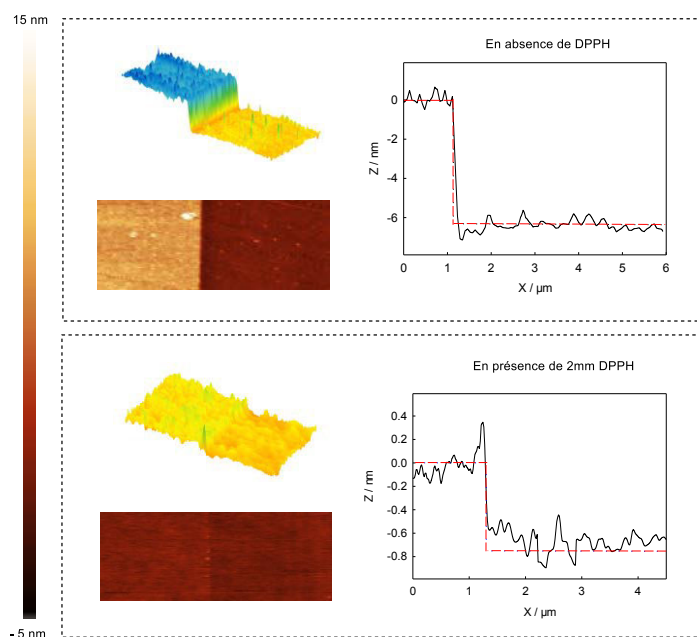


Figure 6.5 : Profils, images 2D et 3D des surfaces de PPF fonctionnalisées par des motifs nitrophényles en absence et en présence de 2 mM DPPH.

Des épaisseurs moyennes de 6 ± 0.5 nm et de 0.8 ± 0.3 nm sont respectivement obtenues pour les surfaces fonctionnalisées en absence et en présence de DPPH. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues dans le laboratoire du professeur Downard, à Christchurch (Nouvelle Zélande), et valident le transfert technologique opéré. En tenant compte de la taille d'un motif nitrophényle greffé (0.8 nm), ce résultat confirme l'obtention d'une monocouche lorsque le piègeur de radicaux est utilisé. On peut également noter que dans les deux cas, le film paraît homogène à l'échelle de la résolution de l'AFM.

❖ Caractérisation spectroscopique

La composition des deux couches a été étudiée par XPS. Le tableau 6.1 regroupe les résultats.

Echantillon	C1s	O1s	N1s 406 eV	N1s 400 eV	N / C
Surface native	91.2	9.4	/	0.4	/
NBD (1mM)	72.4	23,0	3.7	1.5	0.07
NBD (1mM) + (2mM DPPH)	87.5	9.2	1.9	0.8	0.03

Tableau 6.1 : Concentrations relatives des éléments déterminées par intégration des composantes des signaux pour des surfaces de carbone vitreux modifiées par chronoampérométrie 1 h dans une solution de 1 mM de 4-NBD, en présence ou en absence de 2 mM de DPPH, dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile.

On constate une forte augmentation de la quantité d'azote lors de la fonctionnalisation en absence de DPPH, elle confirme la présence d'un film épais sur le substrat. La diminution du taux d'azote (de 3.7 % à 1.9 %) et d'oxygène (de 23 % à 9.2 %), enregistré en présence du piègeur, traduit bien une diminution de la concentration surfacique en motifs 4-nitrophényles.

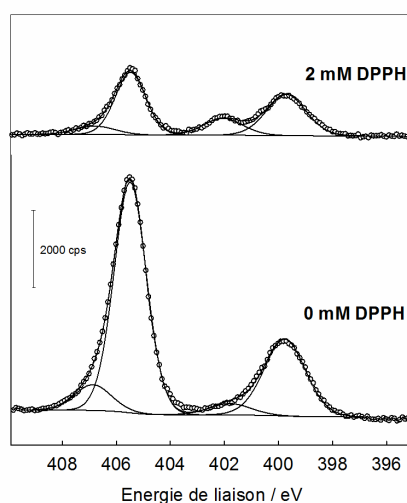


Figure 6.6 : Spectre N1s d'une surface de carbone vitreux native et modifiée par des motifs nitrophényles en absence et en présence de DPPH.

Les profils spectraux N1s (Figure 6.6) sont similaires à ceux précédemment détaillés lors de nos études (chapitre III p.116 et chapitre IV p.150). Le pic à 406 eV indique la présence de fonctions nitro et confirme la fonctionnalisation des surfaces par des motifs nitrophényles. Le pic à 400 eV indique, quant à lui, la présence de liens azoïques au sein des films.

3.2. Electroréduction des fonctions nitrophényles

Cette réduction peut aussi bien être réalisée chimiquement qu'électrochimiquement. En s'appuyant sur la littérature, nous avons opté pour une réduction par voie électrochimique qui possède une efficacité similaire à la réduction chimique, mais qui a pour avantage d'être largement moins chronophage, et qui diminue le risque de pollution.¹²

La figure 6.7 présente les voltampérogrammes de réduction en milieu acide des surfaces modifiées par un film multi- (gauche) et monocouche (droite) de motifs nitrophényles.

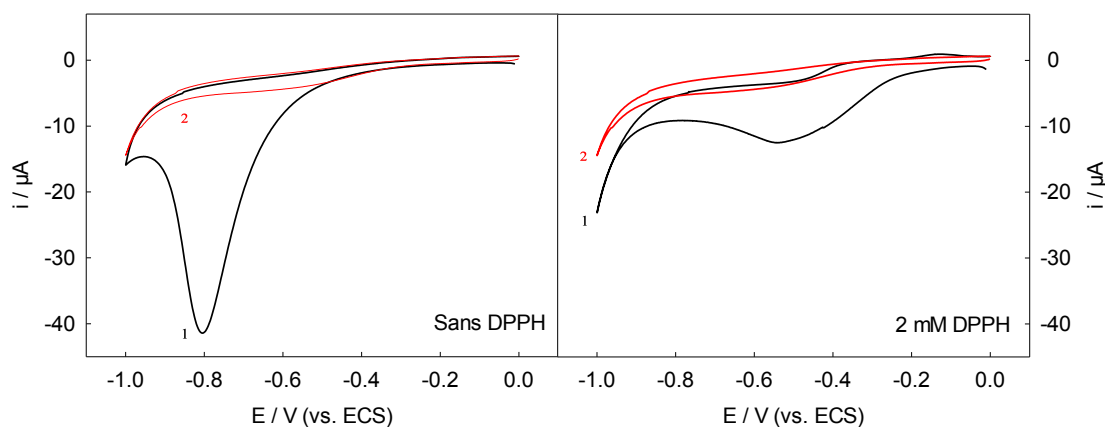


Figure 6.7 : Voltampérogrammes de réduction des films de 4-nitrophényle greffés en absence ou en présence de 2 mM de DPPH, (noir) 1^{er} cycle, (rouge) 2^{ème} cycle. Solution de 0.1 M H₂SO₄, sur carbone vitreux, cyclage réalisé à 50 mV/s.

Le film nitrophényle multicouche présente une vague cathodique localisée à -0.8 V. Cette vague correspond à la réduction de la fonction nitro en amine par l'intermédiaire de l'hydroxylamine. Lors du second cycle, une disparition totale de la vague est constatée. Le film monocouche nitrophényle présente également une vague cathodique de réduction de la fonction nitro mais localisée à -0.55 V. Son intensité est largement inférieure à celle observée pour la multicouche et celle-ci disparaît également lors du second cycle.

La différence d'intensité des vagues cathodiques entre les deux couches est logique puisque la quantité de motifs greffés est moindre lorsque le film est de type monocouche. La différence de potentiel de réduction s'explique par un meilleur transfert électronique lorsque

la formation est de type monocouche. La disparition de la vague, dans les deux cas, montre que l'ensemble des groupes accessibles est rapidement réduit. Cependant, l'efficacité de la réduction n'est pas similaire pour les deux films. Pour la monocouche, l'intégration de l'aire sous la vague cathodique donne accès à une charge de 25 μC . En tenant compte du taux de recouvrement en fonction nitro précédemment calculé (i.e. $6 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$), on calcule un nombre d'électrons échangés d'environ 6, correspondant à une réduction totale. Pour la multicouche, l'intégration de l'aire sous la vague cathodique donne accès à une charge de 47 μC . Le taux de recouvrement électrochimique en fonction nitro étant de $17 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, on calcule un nombre d'électrons échangés d'environ 4 qui montre que l'électroréduction de la multicouche est très partielle. La proportion de motifs nitrophényles greffés qui est électroactive étant déjà faible (moins de 50 %, cf. p.113), ce résultat montre que les motifs aminophényles produits ne représentent qu'une faible fraction de la masse organique greffée.

❖ Caractérisation microscopique

Afin de nous assurer que la réduction électrochimique ne dégrade pas la morphologie des films organiques, nous les avons étudiés par AFM après « scratching ».

La figure 6.8 présente les profils ainsi que les images 2D et 3D obtenues après réduction électrochimique des films mono- et multicouches.

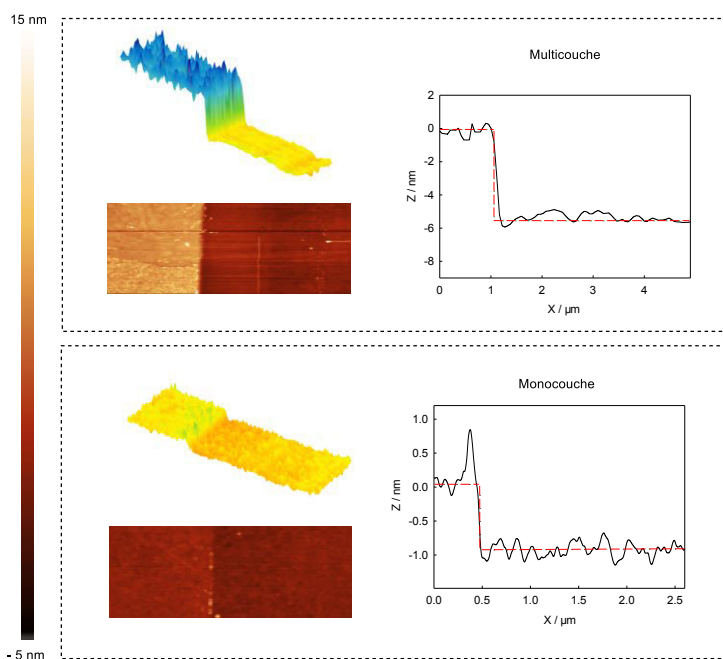


Figure 6.8 : Profils, images 2D et 3D, des surfaces de PPF fonctionnalisées par des motifs nitrophényles en absence et en présence de 2 mM de DPPH puis réduites électrochimiquement dans une solution de 0.1 M H_2SO_4 .

Les plateformes multicouche et monocouche présentent des épaisseurs moyennes respectives de 6 ± 0.5 nm et 1 ± 0.3 nm, soit des valeurs proches de celles observées avant réduction de la couche organique (respectivement 6 ± 0.3 nm et 0.8 ± 0.3 nm). L'homogénéité des films est également similaire à celle observée avant réduction. Ce résultat est en accord avec les travaux de D'Amours et Bélanger qui montrent que les films organiques de 4-nitrophényle peuvent être utilisés dans une fenêtre de potentiel allant de 2.4 à 2.6 V(vs. Ag/AgCl) sans que le film ne subisse d'altération,¹³ et les travaux du groupe de Downard qui montrent que les films multicouches de 4-nitrophényles restent intacts après réduction dans un milieu acide.¹⁴

❖ Caractérisation spectroscopique

Pour confirmer la réduction des fonctions nitro en amine, les surfaces réduites ont été étudiées par XPS. Les concentrations relatives de chaque élément, déterminées par intégration des composantes des signaux C1s, N1s, et O1s, sont regroupées ci-dessous :

Condition de greffage	C1s	O1s	N1s 406 eV	N1s 400 eV
Surface native	91.2	9.4	/	0.4
Plateforme Multicouche	81.6	14.8	1.7	1.9
Plateforme Monocouche	91	6.7	0.07	1.2

Tableau 6.2 : Concentrations relatives des éléments déterminées par intégration des composantes des signaux C1s, N1s, et O1s pour des surfaces de carbone vitreux modifiées par chronoampérométrie 1 h dans une solution de 1 mM de 4-NBD, en présence ou en absence de 2 mM DPPH, dans 0.1 M NBu_4PF_6 /acétonitrile, puis réduites électrochimiquement dans une solution de 0.1 M H_2SO_4 .

On constate que la réduction électrochimique impacte nettement la concentration de chaque élément que la plateforme soit multi- ou monocouche. Les tableaux 6.1 et 6.2 montrent que la plateforme multicouche, les baisses du taux d'azote à 406 eV (de 3.7 à 1.7 %) et d'oxygène (de 23.0 à 14.8 %) ainsi que l'augmentation du taux d'azote à 400 eV (de 1.5 à 1.9 %) sont en accord avec la transformation des groupes nitro en fonctions amines. Cependant, la conservation d'une concentration d'azote à 406 eV indique que la réduction des fonctions nitro n'est que partielle (environ 46 %).

La plateforme monocouche présente une évolution similaire, avec une diminution du taux d'azote à 406 eV (de 1.9 à 0.07 %) et d'oxygène (de 9.2 à 6.7 %) ainsi qu'une augmentation du taux d'azote à 400 eV (de 0.8 à 1.2 %). La principale différence est la disparition presque totale

du signal de l'azote à 406 eV, qui confirme la conversion quasi-quantitative des groupes nitrophényles en aminophényles.

Cette réduction plus efficace sur la monocouche peut être expliquée par une meilleure accessibilité de l'ensemble des groupes nitro au sein de sa structure. Cette hypothèse est en accord avec les résultats obtenus par Downard et coll., qui suggère que la réduction électrochimique d'une multicouche nitrophényle n'est que partielle car les fonctions présentes au sein du film ne sont pas toutes électroactives.¹²

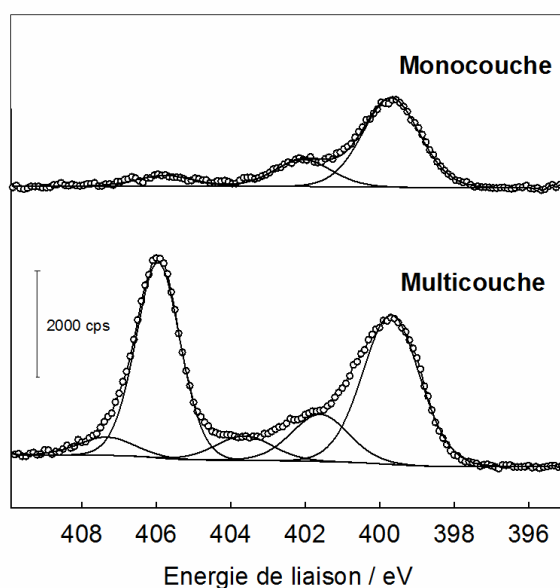


Figure 6.9 : Spectre N1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitrophényles en absence et en présence de DPPH puis réduite électrochimiquement dans une solution de 0.1 M H₂SO₄.

Dans le cas de la plateforme multicouche, le spectre de cœur N1s montre une augmentation du pic à 401.5 eV et l'apparition d'un pic à 404 eV, après réduction électrochimique. Si le pic à 401.5 eV est clairement attribué à la réduction partielle en espèce hydroxylamine, la provenance du pic à 404 eV n'est pas identifiée malgré le fait qu'il ait déjà été observé.¹⁰ En considérant le mécanisme de réduction du groupe nitrophényle en hydroxylamine, l'étape intermédiaire met en jeu l'espèce $\phi\text{-NO}_2\text{H}\cdot$ (Figure 6.10).¹⁵ Cette espèce fait intervenir l'azote au degré d'oxydation -II (compris entre les degrés d'oxydation -III et -I de l'azote dans les formes nitro et hydroxylamine) et pourrait, de ce fait, expliquer la présence du pic à 404 eV si la forme radicalaire était stable au sein du film.

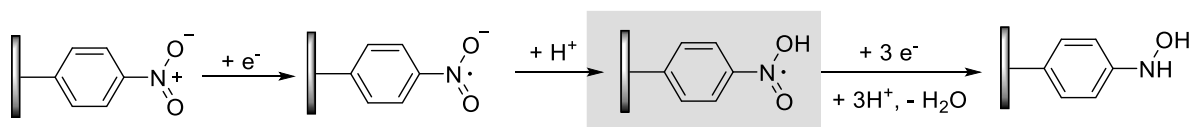


Figure 6.10 : Mécanisme de réduction électrochimique de la fonction nitro.

La plateforme monocouche présente une évolution différente puisque la composante à 401.5 eV reste inchangée et aucune composante n'est observée à 404 eV. Ce résultat confirme que la réduction des groupes nitro en amine, facilitée par une meilleure disponibilité des motifs, est quasi-totale.

4. Post-fonctionnalisation par le TEMPO

4.1. Le couplage hétérogène

L'immobilisation du motif TEMPO sur la surface a été réalisée par post-fonctionnalisation via un couplage peptidique.¹ Le schéma 6.11 détaille les étapes réactionnelles.

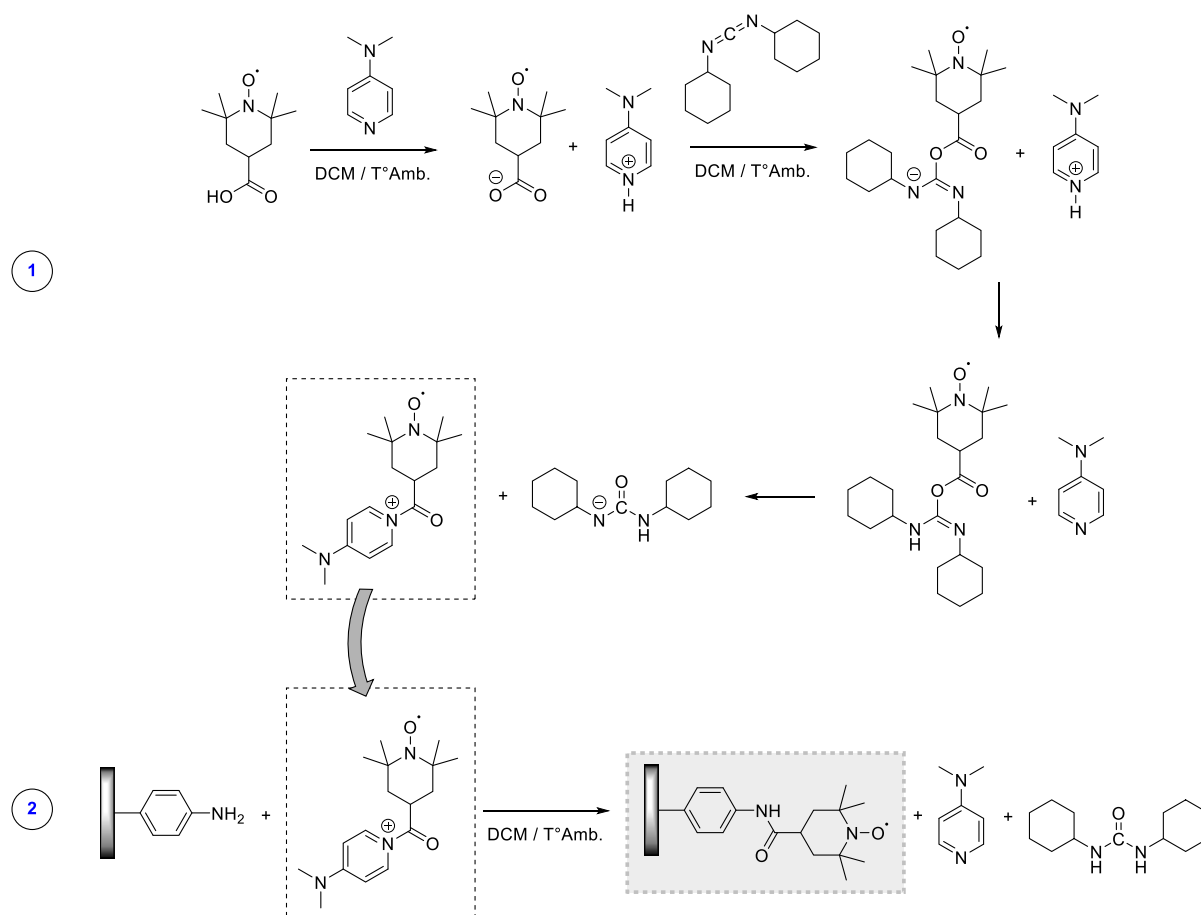


Figure 6.11 : Mécanisme de l'étape de couplage hétérogène entre la fonction amine immobilisée sur la surface et la molécule de 4-carboxy-TEMPO.

¹ Dans un tube de schlenck, 4-carboxy-TEMPO (36mg, 1 éq.), DMAP (32 mg, 1.5 éq.) et DCC (49 mg, 1.5 éq.) sont solubilisés dans 10 mL de dichlorométhane anhydre sous atmosphère d'argon. Après 1 h d'agitation, l'électrode est introduite pour fonctionnalisation pendant 24h. L'électrode fonctionnalisée est rincée et soniquée dans le dichlorométhane pendant 60 secondes, puis séchée à l'aide d'un flux d'azote.

La réaction de couplage est activée à l'aide de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (Figure 6.11 1). Comme dans la réaction d'estérification de Steglich, la DCC joue le rôle d'agent de couplage et la DMAP celui de catalyseur de réaction.¹⁶

4.1.1. Optimisation du temps de couplage

Le couplage étant hétérogène, les conditions expérimentales ne sont pas clairement définies dans la littérature. Une étude du temps de couplage a donc été réalisée afin d'optimiser la réaction. La figure 6.12 présente l'évolution du taux de recouvrement en TEMPO en fonction de la durée de réaction.

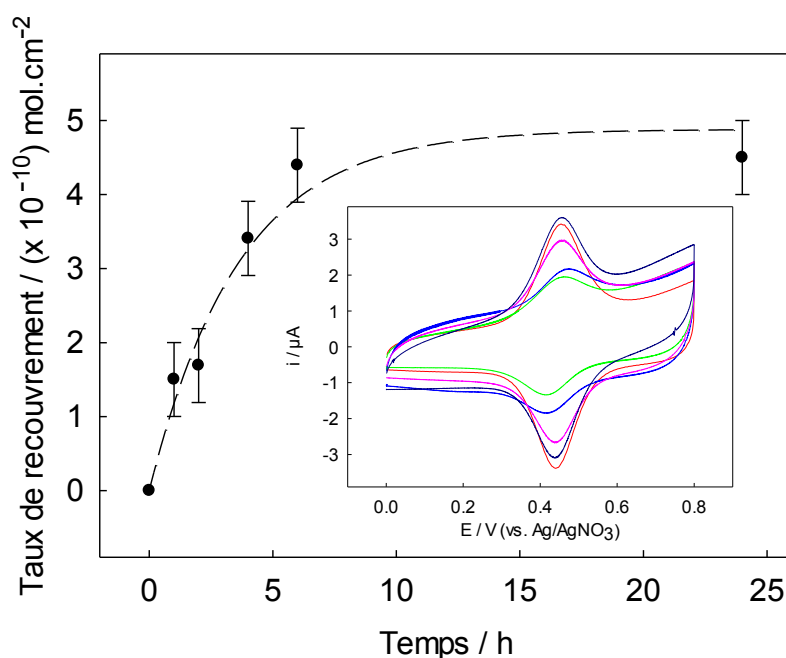


Figure 6.12 : Evolution du taux de recouvrement en motifs TEMPO en fonction du temps de réaction, d'une surface de carbone vitreux modifiée par une plateforme multicouche réduite.

Inserée : Voltampérogrammes des plateformes multicouches après réaction pendant 24 h (rouge), 6 h (violet), 4 h (rose), 2 h (bleu), et 1 h (vert).

Le taux de recouvrement (calculé à partir du signal électrochimique des entités TEMPO greffées) est fonction du temps d'immersion. Pour des temps de réaction inférieurs à trois heures, on observe une augmentation de la concentration surfacique (de 1.5 à $3.5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$), puis pour des temps de réaction supérieurs à quatre heures, on observe une stabilisation du taux de recouvrement à une valeur de $4.6 \pm 0.3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique calculée^m d'une monocouche de motifs

^m Le taux de recouvrement théorique a été calculé en tenant compte du diamètre de la molécules TEMPO (6.44 \AA) et de la surface de l'électrode (0.07 cm^2).

TEMPO sur la plateforme (environ $5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$). Ainsi, afin d'obtenir un taux de recouvrement et une reproductibilité optimale nous optons pour un temps de couplage de 24 h.

4.2. Etude du signal électrochimique du TEMPO immobilisé

❖ Matériau élaboré à partir de la plateforme monocouche

La figure 6.13 (gauche) présente les voltampérogrammes de l'électrode modifiée par couplage de HOOC-TEMPO sur la monocouche Ar-NH₂, obtenus pour différentes vitesses de balayage.

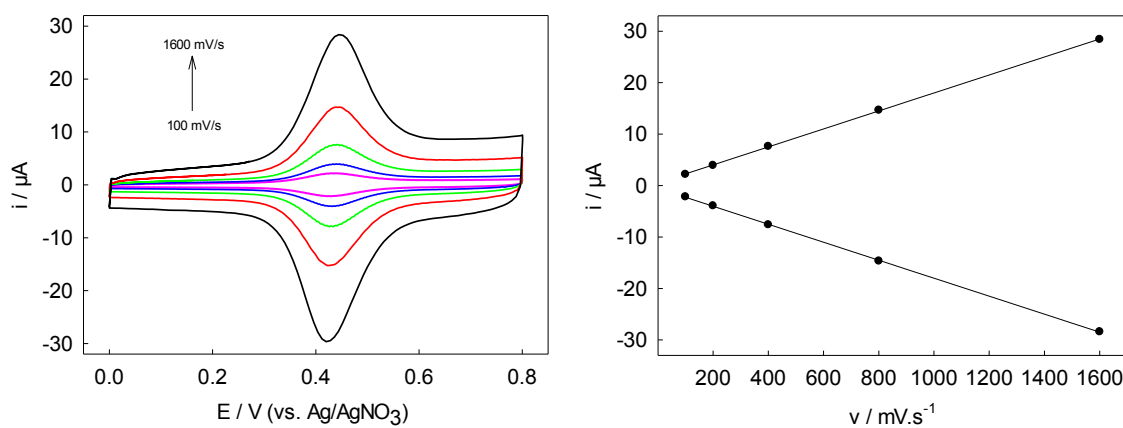


Figure 6.13 : (Gauche) Voltampérogrammes de la plateforme monocouche post-fonctionnalisée, à différentes vitesses de balayage ($100 \text{ à } 1600 \text{ mV.s}^{-1}$) dans une solution de $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ dans l'acétonitrile. (Droite) Evolution de l'intensité des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage.

Le système redox radical aminoxyle / oxoammonium est observé à 0.45 V . L'écart entre les pics d'oxydation et de réduction est très faible ($15 \text{ mV à } 100 \text{ mV.s}^{-1}$). Les voltampérogrammes du film TEMPO obtenus à différentes vitesses de balayage montrent une relation linéaire entre la vitesse de balayage et l'intensité des pics, ce qui confirme le confinement du motif sur la surface.

L'intégration de l'aire sous la vague anodique donne accès à un taux de recouvrement d'environ $4.4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. En tenant compte du taux de recouvrement en motifs nitrophényles de la plateforme monocouche ($5.9 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) et en supposant que tous les motifs nitro sont transformés en amines lors de la réduction (*vide supra*), on peut estimer que 67 % des motifs de la plateforme ont été fonctionnalisés par un motif TEMPO.

Ce rendement n'est pas surprenant compte tenu de l'encombrement stérique du TEMPO légèrement supérieur à celui du groupe nitrophényle.

❖ Matériau élaboré à partir de la plateforme multicouche

L'étude a été renouvelée pour une électrode modifiée par couplage de HOOC-TEMPO sur la multicouche Ar-NH₂. La figure 6.14 (gauche) présente les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage.

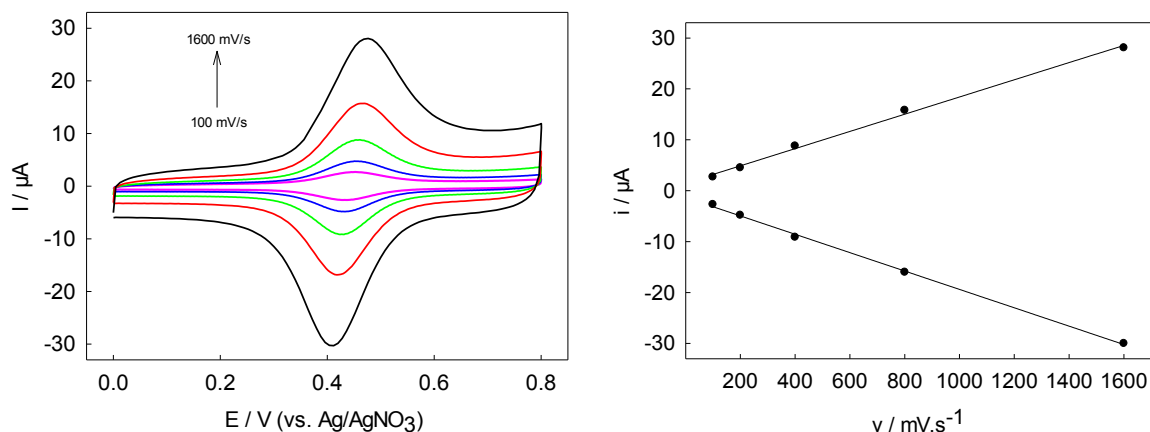


Figure 6.14 : (Gauche) Voltampérogrammes de la plateforme multicouche post-fonctionnalisée, à différentes vitesses de balayage (100 à 1600 mV.s^{-1}) dans une solution de 0.1 M NBu_4PF_6 dans l'acétonitrile. (Droite) Evolution de l'intensité des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage.

Le signal électrochimique du couple radical aminoxyle / oxoammonium est également observé à 0.45 V, en revanche l'écart pic à pic est porté à 64 à 100 mV.s^{-1} , ce qui traduit un transfert électronique beaucoup plus lent. La relation linéaire entre l'intensité de pic et la vitesse de balayage est caractéristique du confinement des motifs sur la surface.

L'intégration de l'aire sous la vague anodique donne accès à un taux de recouvrement $4.3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Comme discuté lors de l'étape de réduction (p.169), le taux de recouvrement en motifs nitrophényles d'environ $17 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ observé par voie électrochimique ne représente qu'une très faible fraction de la masse organique greffée (moins de 50 %), il est donc compliqué d'obtenir une information sur le nombre de groupements qui ont subi un couplage. Cependant l'obtention d'une concentration surfacique en TEMPO similaire à celle obtenue avec la formation monocouche semble indiquer que seule la partie superficielle de la plateforme est disponible pour le couplage.

4.2.1. Etude du transfert électronique.

La voltampérométrie de courant alternatif (cf. chapitre Matériels et Méthodes p.72) est une technique qui consiste à surimposer une tension sinusoïdale au signal triangulaire de la voltampérométrie cyclique. Dans les années 1990, Creager a montré que l'exploitation de cette

technique sur des surfaces modifiées par des films organiques permet d'accéder à la constante de transfert électronique k_s ¹⁷ et d'avoir une image de l'homogénéité des transferts électroniques.

La méthode vise à utiliser des circuits équivalents différents selon que le film soit bloquant ou passant (système faradique). Ainsi en traçant le ratio entre l'intensité maximale du pic anodique (i_{on}) et l'intensité de la ligne de base (i_{off}) (zone où aucune contribution faradique n'est présente) en fonction de la fréquences du courant sinusoïdale surimposé, on observe la gamme de fréquence dans laquelle le film passe d'un état bloquant à un état passant. Puis en appliquant, sur les points expérimentaux, le modèle suivant :

$$\frac{i_{on}}{i_{off}} = \left\| \frac{Z_{off}}{Z_{on}} \right\| = \sqrt{\frac{(C_{dl} + C_{ads})^2 \omega^2 - (R_{CT} C_{dl} C_{ads} \omega^2)^2}{(C_{dl} \omega)^2 - (R_{CT} C_{dl} C_{ads} \omega^2)^2}} \quad (1)$$

il est possible de remonter aux valeurs des éléments des circuits équivalents (R_{CT} et C_{ads} respectivement attribués à la résistance de transfert de charge et à la pseudo capacité du film greffé) qui permettent d'accéder à la constante de transfert électronique k_s via l'équation :

$$k_s = \frac{1}{2R_{CT}C_{ads}} \quad (2)$$

La figure 6.15 présente les rapports i_{on}/i_{off} obtenus à différentes fréquences pour les matériaux multicouches (gris) et monocouches (noir). Les points expérimentaux ont été fittés avec le modèle (1) afin de déterminer la constante de transfert électronique k_s à l'aide de l'équation (2).

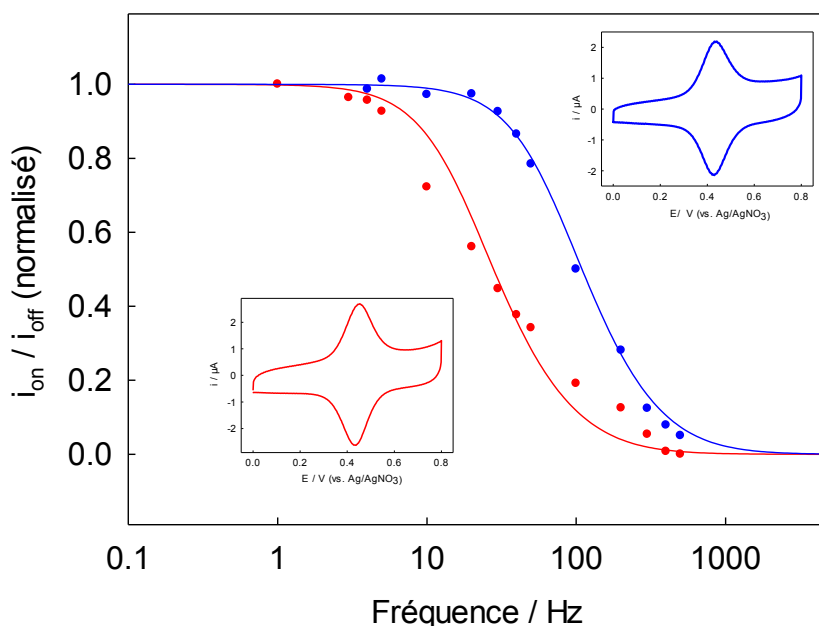


Figure 6.15 : Points expérimentaux obtenus suite à la voltampérométrie cyclique à courant alternatif sur surface fonctionnalisée TEMPO multicouche (rouge) et TEMPO monocouche (bleu). $A = 25 \text{ mV}$ et $\nu = 100 \text{ mV/s}$. (En ligne continue) Tracé du modèle (équation 1) présenté ci-avant.

Une constante de vitesse de transfert électronique de $189 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ est estimée pour le matériau TEMPO monocouche. Cette valeur est abaissée à $72 \pm 7 \text{ s}^{-1}$ pour le matériau multicouche, soit un transfert 2.7 fois moins rapide. On constate également une corrélation parfaite entre les points expérimentaux et la modélisation pour le matériau monocouche, alors que la plateforme multicouche présente des écarts avec ce même modèle.

Le modèle utilisé (équation 1) ayant été développé pour des surfaces homogènes et monocouches (SAM),¹⁷⁻¹⁸ ce résultat montre deux choses :

- il confirme la réalisation d'un matériau monocouche homogène où tous les sites actifs possèdent une constante de vitesse de transfert électronique équivalente (189 s^{-1}) ;
- les écarts au modèle observés pour le matériau multicouche mettent en évidence la présence d'une hétérogénéité d'environnement, avec des constantes de transfert différentes, au sein de ce matériau.

4.2.2. Electroactivité des matériaux

Afin d'obtenir des informations sur les relations structure/réactivité, le taux de recouvrement électrochimique (calculé à partir des voltampérogrammes présentés précédemment) a été étudié en fonction de la vitesse de balayage pour chaque matériau (figure 6.16).

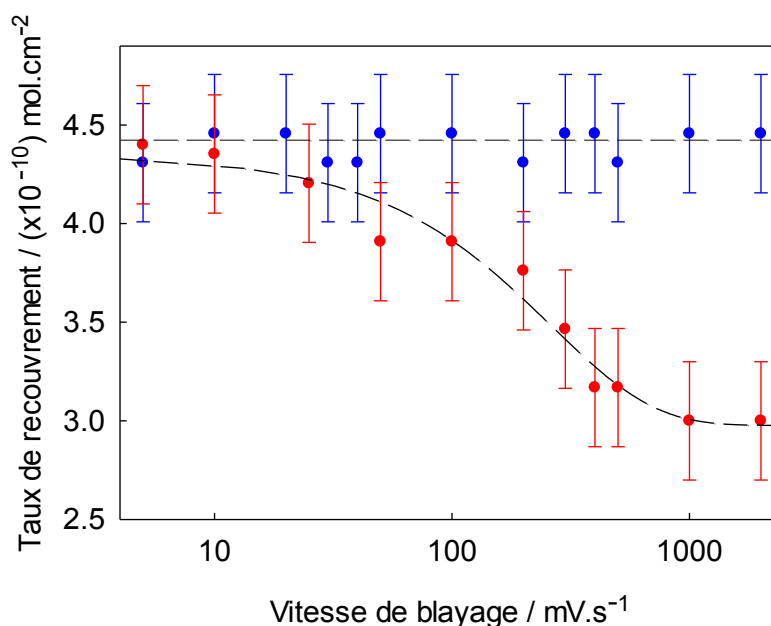


Figure 6.16 : Evolution du taux de recouvrement électrochimique en TEMPO en fonction de la vitesse de balayage (échelle log) pour les matériaux monocouche (bleu) et multicouche (rouge).

On constate un taux de recouvrement électrochimique constant ($4.4 \pm 0.3 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻²) quelle que soit la vitesse de balayage pour le matériau monocouche. En revanche, un comportement très différent est observé pour la multicouche. L'augmentation de la vitesse de balayage provoque une diminution du taux de recouvrement électrochimique qui passe de 4.3 à $3 \pm 0.3 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² pour des vitesses allant de 5 à 1600 mV.s⁻¹. Ce comportement a déjà été rapporté dans la littérature pour un film « layer-by-layer » de ruthénium (II)-bis(benzimidazolyl)pyridine-phosphonate-TiO₂ sur une surface d'ITO.¹⁹

Des hypothèses basées sur la structure du matériau multicouche peuvent expliquer cette différence de comportement. La première concerne la perméabilité du matériau multicouche. En effet, il est possible que certains sites ancrés dans le matériau soient difficilement accessibles et qu'à des vitesses de balayage élevées, l'apport d'électrolyte limité ne permette pas l'observation de ces sites par voie électrochimique. La seconde concerne la résistivité du

matériau multicouche. Il est possible que certains motifs soient plus proches de la surface que d'autres et qu'ils bénéficient donc d'un transfert électronique plus rapide leur permettant d'être électroactif à des vitesses de balayage plus élevées. Cette dernière hypothèse est appuyée par l'étude d'ACV qui met en évidence la présence d'environnements hétérogènes possédant des constantes de transfert électronique différentes.

4.3. Caractérisation du film par microscopie à champ proche

La figure 6.17 présente les résultats obtenus par AFM après « scratching » de la couche post-fonctionnalisée.

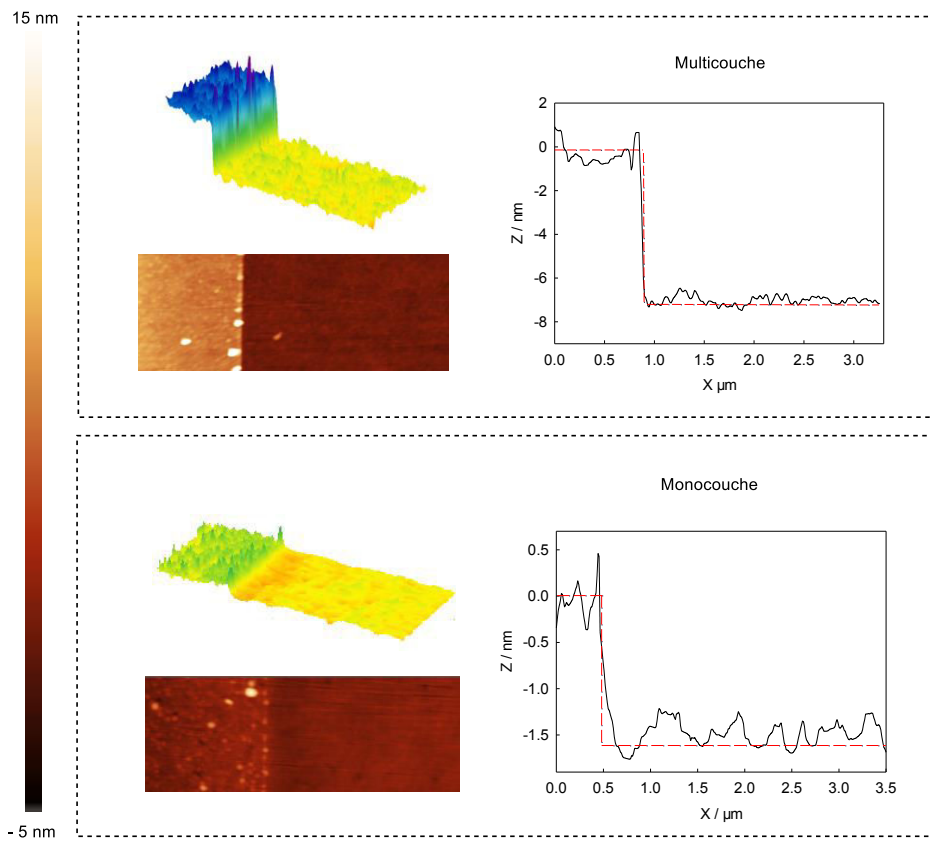


Figure 6.17 : Profils et images 2D et 3D, des plateformes multi- et monocouches après post-fonctionnalisation par le TEMPO.

Des épaisseurs de 7 ± 0.5 nm et 1.7 ± 0.3 nm sont respectivement observées pour les matériaux multi- et monocouche, soit une augmentation d'environ un nanomètre pour chaque films (les épaisseurs avant couplage étaient de 6 ± 0.3 et 1 ± 0.3 nm respectivement). La taille d'un motif TEMPO étant d'environ 0.8 nm, ces résultats sont cohérents avec l'ajout d'une monocouche de motifs TEMPO sur la surface de chaque plateforme.

4.4. Etude de la composition chimique du film

Les matériaux mono- et multicouche présentent une augmentation du taux d'azote de 1.2 à 1.4 % et de 1.9 à 2.4 % respectivement (Tableau 6.2 et Tableau 6.3). Cette évolution est peu significative mais est néanmoins en accord avec l'immobilisation de motifs TEMPO sur le substrat.

Echantillon	C1s	O1s	N1s 406 eV	N1s 400 eV
Surface native	91.2	9.4	/	0.4
Plateforme Multicouche	82.4	14	1.24	2.4
Plateforme Monocouche	90.3	8.2	0.07	1.4

Tableau 6.3 : Concentrations relatives des éléments déterminées par intégration des composantes des signaux C1s, N1s et O1s des plateformes multi- et monocouche après post-fonctionnalisation par le TEMPO.

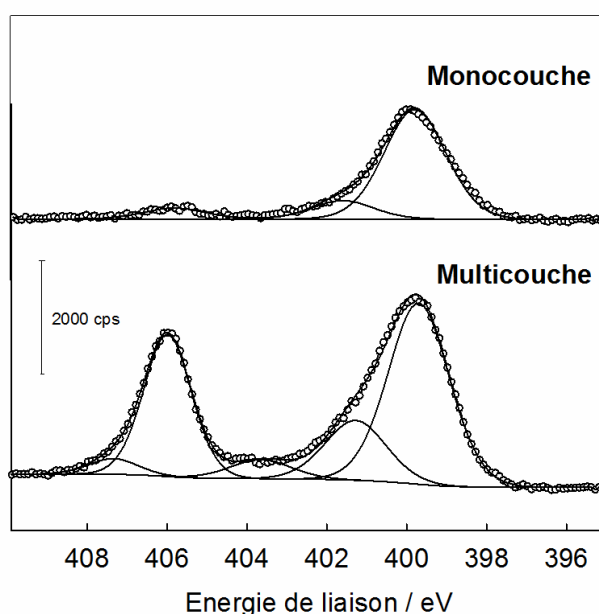


Figure 6.18 : Spectre N1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par des motifs nitrophényles en absence et en présence de DPPH, réduits électrochimiquement dans une solution de 0.1 M H₂SO₄, puis post-fonctionnalisée par le TEMPO.

Le profil observé (Figure 6.18) pour le matériau multicouche est très proche de celui observé avant post-fonctionnalisation (p.169). Cependant, on observe une inversion de l'intensité des pics à 400 et 406 eV qui est en accord avec la post-fonctionnalisation de la plateforme par des motifs TEMPO. Le profil spectral du matériau monocouche est similaire à celui observé avant la post-fonctionnalisation, à la différence près que la composante à 400 eV est plus importante et traduit donc l'immobilisation d'une couche supplémentaire de motifs TEMPO.

5. Impact de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur ses propriétés interfaciales

5.1. Efficacité électrocatalytique

Afin d'étudier l'impact de la structure du film organique sur sa réactivité interfaciale, les surfaces modifiées vont maintenant être étudiées en régime d'oxydation électro-assistée en présence d'un alcool modèle (alcool phénéthylrique). Le cycle électrocatalytique en présence de TEMPO peut être décrit comme suit (Figure 6.19):

- le cation oxoammonium produit par l'oxydation du TEMPO oxyde l'alcool présent en solution et conduit à la forme hydroxylamine ;
- une régénération du cation s'effectue ensuite par la médiamutation d'un cation oxoammonium environnant et de la forme hydroxylamine produite. Cette étape nécessite la présence d'une base non oxydable (la 2,6-lutidine) pour capter le proton ;
- le TEMPO régénéré peut de nouveau être oxydé et former un cation oxoammonium.

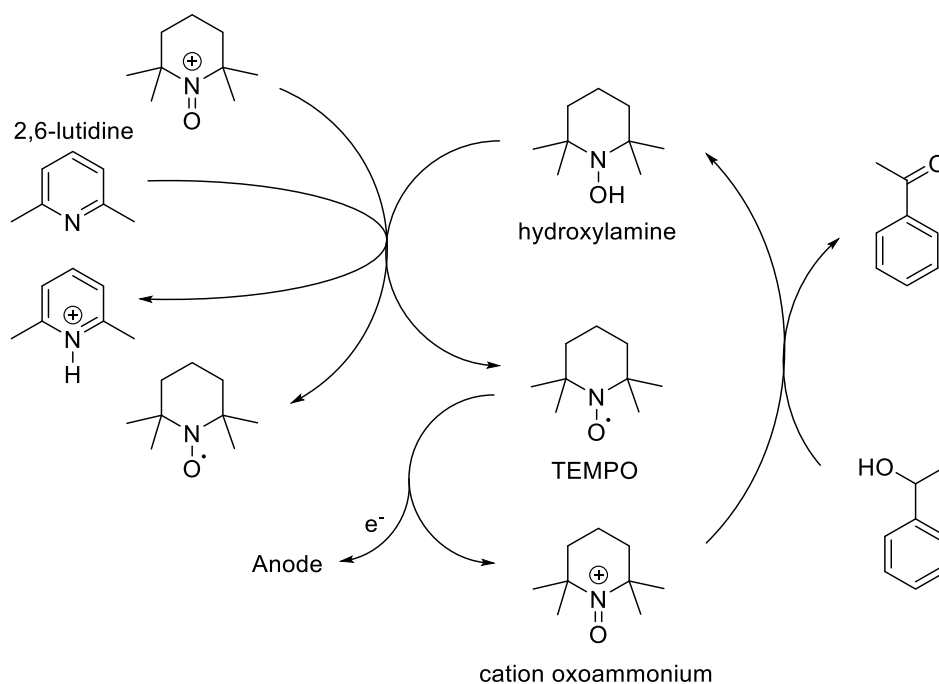


Figure 6.19 : Cycle de régénération électrochimique des cations oxoammonium.

La figure 6.20 présente les résultats obtenus pour les films multi- et monocouches post-fonctionnalisés par le TEMPO.

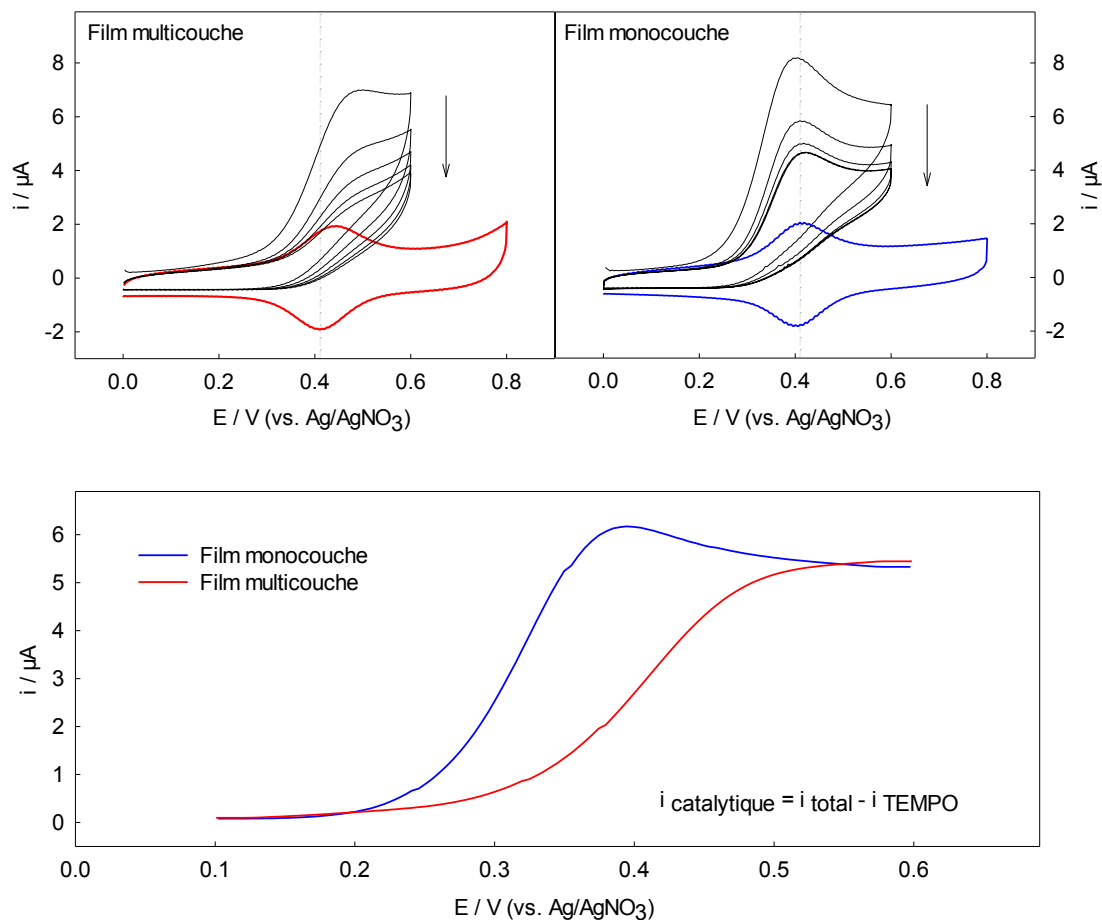


Figure 6.20 : (Haut) Voltampérommes cycliques du film multicouche (gauche) et monocouche (droite) dans une solution de 0.1 M NBu_4PF_6 dans l'acétonitrile, avec (noir) et sans (couleur) alcool sec-phénéthylrique (20 mM) et de 2,6 lutidine (86 mM) à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (Bas) Courants catalytiques obtenus sur le premier cycle de chaque voltampéromme.

En présence d'alcool, un courant catalytique est observé pour les deux matériaux (Figure 6.20, haut). Le courant du signal enregistré en absence d'alcool a été soustrait du courant total obtenu en présence d'alcool, afin d'extraire le courant catalytique (Figure 6.20, bas). On constate que malgré un taux de recouvrement similaire (de 4.3 et $4.4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour le matériau multi- et monocouche respectivement), les profils enregistrés sont très différents. On observe pour le matériau monocouche un effet catalytique dès 0.25 V ainsi qu'un pic d'oxydation à 0.38 V. Le matériau multicouche présente, quant à lui, un effet catalytique retardé à 0.35 V et aucun pic d'oxydation bien défini n'est visible.

Cette différence révèle un effet catalytique accrue pour le matériau monocouche qui peut être expliqué par deux phénomènes :

- une meilleure régénération des cations oxoammonium : le cycle de régénération (Figure 6.20) implique une médiamutation entre la forme hydroxylamine et un cation oxoammonium, cette étape nécessite donc la proximité de ces deux espèces ;
- une meilleure accessibilité des sites électroactifs : les différentes étapes du cycle catalytique nécessitent l'approche d'espèces présentes en solution (2,6-lutidine et alcool phénéthylque) afin de se réaliser.

La monocouche présentant une meilleure homogénéité que la multicouche, sa configuration pourrait être plus favorable à la fois au bon fonctionnement de la réaction de médiamutation et à l'approche des espèces en solution.

Pour finir, les deux matériaux montrent des stabilités différentes (Figure 6.20 haut). On observe une stabilisation du signal après quatre cycles de voltampérométrie pour le matériau monocouche alors que le matériau multicouche présente une décroissance quasi-linéaire du signal (Figure 6.21 gauche).

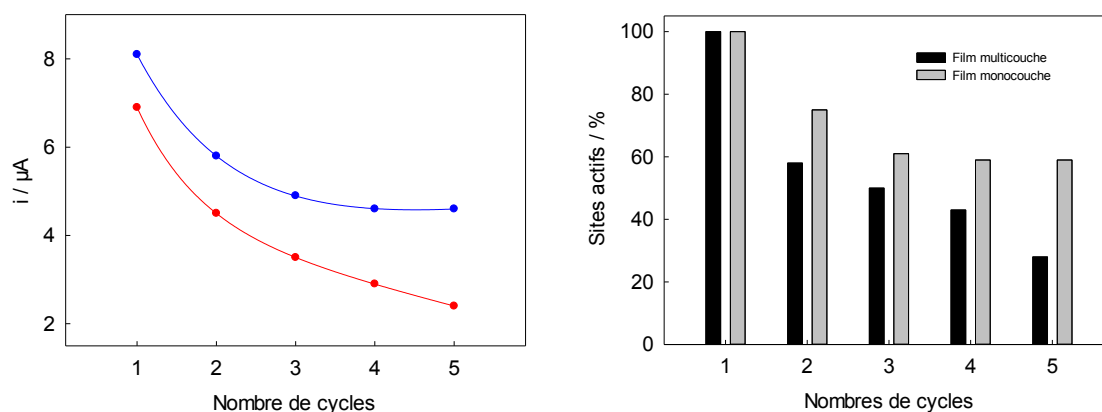


Figure 5.21 : (Gauche) Evolution de l'intensité du pic catalytique en fonction du nombre de cycles, (rouge) film multicouche, (bleu) film monocouche. (Droite) Evolution du pourcentage de sites actifs pour l'électrocatalyse en fonction du nombre de cycles pour le film monocouche (gris) et pour le film multicouche (noir).

L'explication de ce dernier point reste compliqué en raison des nombreux facteurs impliqués dans la conservation de l'intégrité de la couche catalytique. Des aspect chimiques (réaction concertée entre l'oxoammonium, l'alcool et la base) et électrochimiques (interactions avec l'électrolyte, conservation d'un bon transfert électronique) peuvent en effet être mis en cause dans la dégradation du film. Il est assez intuitif de penser que la disponibilité des motifs et l'organisation procurée par une monocouche diminuent les possibilités de dégradation.

6. Bilan

L'exploitation de la méthode de contrôle du greffage a permis la préparation d'une plateforme d'accroche réactive d'épaisseur contrôlée et reproductible à l'aide de composés commerciaux et sans étapes de synthèses.

La réalisation en parallèle de plateforme non contrôlée (multicouche) et contrôlée a montré que cette dernière présente une plus grande homogénéité chimique et une disponibilité optimale des sites réactifs. Après post-fonctionnalisation par un motif TEMPO, le matériau monocouche présente d'excellentes caractéristiques électrochimiques (transfert d'électrons rapide et électroactivité indépendante de la vitesse de balayage). En régime d'électrocatalyse, le film s'est révélé plus performant et plus stable que celui préparé sans contrôle radicalaire.

7. Références

1. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Mixed Monolayer Organic Films Via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**.
2. Noël, J.-M.; Sjöberg, B.; Marsac, R.; Zigah, D.; Bergamini, J.-F.; Wang, A.; Rigaut, S.; Hapiot, P.; Lagrost, C., Flexible Strategy for Immobilizing Redox-Active Compounds Using in Situ Generation of Diazonium Salts. Investigations of the Blocking and Catalytic Properties of the Layers. *Langmuir* **2009**, *25*, 12742-12749.
3. Gonzalez, M. C. R.; Orive, A. G.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H., Electrodeposition of Gold Nanoparticles on Aryl Diazonium Monolayer Functionalized Hopg Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 1953-1960.
4. Golubev, V. A.; Rozantsev, É. G.; Neiman, M. B., Some Reactions of Free Iminoxyl Radicals with the Participation of the Unpaired Electron. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, *14*, 1898-1904.
5. De Nooy, A. E.; Besemer, A. C.; van Bekkum, H., On the Use of Stable Organic Nitroxyl Radicals for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. *Synthesis* **1996**, 1153-1174.
6. Schämamm, M.; Schäfer, Hans J., Tempo-Mediated Anodic Oxidation of Methyl Glycosides and 1-Methyl and 1-Azido Disaccharides. *Eur J Org Chem* **2003**, *2003*, 351-358.
7. Krzyczmonik, P.; Scholl, H., An International Journal Devoted to All Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistryelectrode Reactions of Nitroxide Radicals. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *335*, 233-251.
8. Fish, J. R.; Swarts, S. G.; Sevilla, M. D.; Malinski, T., Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Nitroxyl Free Radicals. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 3745-3751.
9. Fethi, B., Voltampérométrie. Théorie Et Mise En Œuvre Expérimentale. *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques* **1999**, base documentaire : TIB388DUO.
10. Merbouh, N.; Bobbitt, J. M.; Brückner, C., Preparation of Tetramethylpiperdine-1-Oxoammonium Salts and Their Use as Oxidants in Organic Chemistry. A Review. *Organic Preparations and Procedures International* **2004**, *36*, 1-31.
11. Alévêque, O.; Blanchard, P.-Y.; Levillain, E., Nitroxyl Radical Self-Assembled Monolayers: Generalized Lateral Interactions Model Used with Binary Electrolyte Mixture. *Electrochemistry Communications* **2013**, *28*, 122-126.
12. Yu, S. S. C.; Tan, E. S. Q.; Jane, R. T.; Downard, A. J., An Electrochemical and Xps Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 11074-11082.
13. D'Amour, M.; Bélanger, D., Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4811-4817.
14. S. C. Yu, S.; J. Downard, A., Dynamic Behavior of Organic Thin Films Attached to Carbon Surfaces. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2005**, *3*, 294-298.
15. Pouillen, P.; Martre, A.-M.; Martinet, P., Reduction Electrochimique Du Nitrobenzene, En Milieu Micellaire Aqueux, a Divers Ph. Influence De La Nature Des Tensio-Actifs. *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 853-860.
16. Neises, B.; Steglich, W., Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17*, 522-524.
17. Creager, S. E.; Wooster, T. T., A New Way of Using Ac Voltammetry to Study Redox Kinetics in Electroactive Monolayers. *Analytical chemistry* **1998**, *70*, 4257-4263.
18. Seladji, F.; Alévêque, O.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., Impact of the Nanoscale Organization of Nitroxyl Mixed Self-Assembled Monolayers on Their Electrocatalytic Behaviour. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 769-771.

19. Cummings, C. Y.; Wadhawan, J. D.; Nakabayashi, T.; Haga, M.-a.; Rassaei, L.; Dale, S. E. C.; Bending, S.; Pumera, M.; Parker, S. C.; Marken, F., Electron Hopping Rate Measurements in Ito Junctions: Charge Diffusion in a Layer-by-Layer Deposited Ruthenium(Ii)-Bis(Benzimidazolyl)Pyridine-Phosphonate-Tio2 Film. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 657, 196-201.

CHAPITRE VII

Validation de l'approche via l'optimisation des performances d'un supercondensateur

Dans ce dernier chapitre, nous mettons à profit la stratégie de contrôle radicalaire afin d'observer le gain qu'apporte le greffage contrôlé sur les performances d'un supercondensateur réalisé à base de matériaux carbonés.

En s'appuyant sur les résultats obtenus pour le contrôle du greffage spontané (Chapitre IV), une poudre de carbone NORIT sera fonctionnalisée par des motifs 4-nitrophényles en présence de DPPH. Une fonctionnalisation classique sera réalisée en parallèle afin d'évaluer le gain qu'apporte le contrôle du greffage sur la structure et la composition chimique des matériaux composites réalisés. Les matériaux seront mis en œuvre dans un supercondensateur afin de savoir dans quelle mesure la capacité de double couche et le transport ionique au sein de la structure poreuse du carbone peuvent être conservés en limitant la croissance de la couche greffée avec un piègeur de radicaux.

1. Définition et fonctionnement d'un supercondensateur

Les supercondensateurs, ou condensateurs à double couche électrochimique, sont des systèmes de stockage de l'énergie électrique dont les performances se situent à la frontière des batteries et des condensateurs diélectriques (Figure 7.1). L'accumulation purement électrostatique de la charge électrique permet d'obtenir une grande densité de puissance et la très grande surface spécifique des carbones activés, souvent utilisés pour cette application, permet de maximiser la densité d'énergie.

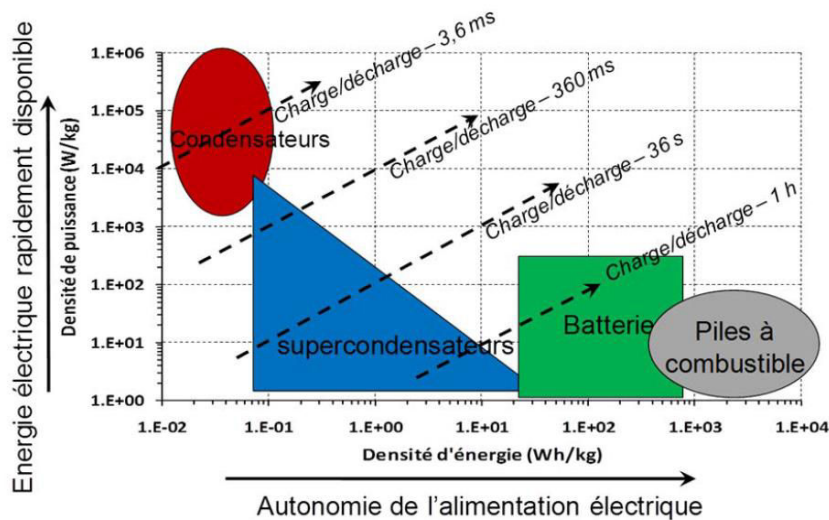


Figure 7.1 : Diagramme de Ragone simplifié. (repris de la thèse d'Estelle Lebegue « Greffage de molécules électroactives sur carbones activés pour le stockage électrochimique de l'énergie »)

Dans la pratique, les supercondensateurs sont constitués par l'assemblage d'électrodes positive et négative séparées par une membrane imprégnée d'un électrolyte liquide. Le principe de fonctionnement repose sur l'accumulation de charges électriques opposées aux interfaces solide/liquide de chacune des électrodes (Figure 7.2).¹

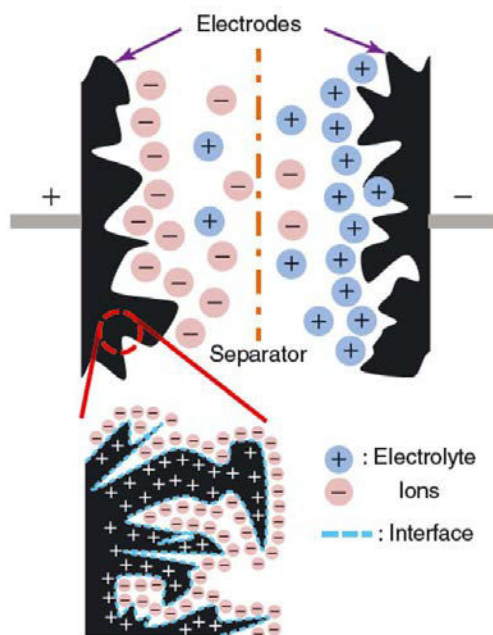


Figure 7.210 : Schéma d'un supercondensateur.

En l'absence de réaction faradique, la charge électrostatique accumulée dans la double couche électrochimique est la seule source de champ électrique. Dans ces conditions, la charge totale (Q) est proportionnelle au potentiel de l'électrode (V) et la constante de proportionnalité représente la capacité (C) ($Q = C \times U$).

La capacité d'un supercondensateur augmente avec la surface spécifique « S » de l'électrode et lorsque la distance d qui sépare les charges dans la double couche électrochimique diminue :

$$C (F) = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{d}$$

ε : permittivité relative de l'électrolyte ($F \cdot m^{-1}$)
 ε_0 : permittivité du vide = 8.84×10^{-12} ($F \cdot m^{-1}$)
 S : surface spécifique (m^2)
 d : distance entre les charges (m)

Ainsi, les supercondensateurs électrochimiques combinent les avantages de la faible distance de séparation des charges (de 0,5 à 1 nm dans la double couche électrochimique), avec la très grande surface spécifique des carbones activés qui sont couramment utilisés comme matériaux d'électrodes.² Le stockage purement électrostatique de la charge électrique permet d'atteindre de très grandes densités de puissance grâce à la bonne réversibilité du processus de stockage. Dans le cas d'un supercondensateur idéal, l'énergie requise pour charger le dispositif est égale à l'énergie récupérée lors de sa décharge.

1.1. Le carbone activé : un matériau d'électrode de choix

Les carbones activés sont des substrats de choix pour le stockage de la charge. En effet, leur texture est modulable par traitement physique ou chimique et leur réactivité offre la possibilité d'introduire des fonctionnalités chimiques permettant un contrôle de leur propriétés de surface.³⁻⁵

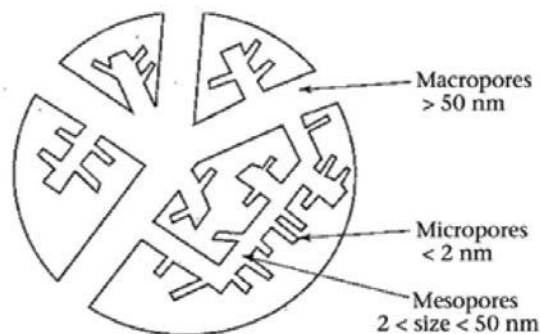


Figure 7.311 : Schéma de la structure poreuse d'un carbone activé. (repris de la référence 2)

Ainsi dans le cadre des supercondensateurs, la préparation d'électrodes à base de carbone activé possédant une forte surface spécifique, a permis une augmentation considérable de la capacité spécifique.⁶⁻⁷ Récemment, la modification de leurs surfaces par des molécules électroactives a permis de doubler les performances des dispositifs en introduisant une contribution faradique au stockage.⁸⁻⁹ Cependant, malgré des résultats prometteurs, le gain de capacité obtenu par modification de la surface est souvent acquis au détriment des propriétés intrinsèques du carbone.^{2, 10} En effet, la modification de la surface des carbones activés a pour effet de fortement diminuer la surface spécifique du matériau (obstruction de la porosité par l'accumulation préférentielle des molécules à l'entrée des pores), ce qui a un effet néfaste sur leur capacité de double couche et leur faible résistance ionique.

Nous envisageons donc ici d'appliquer la stratégie de piégeage radicalaire pour réduire l'impact négatif de la fonctionnalisation sur les propriétés intrinsèques des carbones poreux (porosité, surface spécifique) et d'optimiser les performances du matériau composite obtenu.

1.2. Protocole de l'étude

Nos précédentes études ont mis en évidence un contrôle optimal de la fonctionnalisation lorsque le greffage est réalisé en présence de DPPH avec un précurseur diazonium possédant un substituant électroattracteur (l'ion 4-nitrobenzènediazonium). Ainsi, une poudre de carbone

fonctionnalisée par des motifs 4-nitrophényles a été préparée par dispersion d'un carbone NORIT dans une solution de 4-NBD en absence et en présence de DPPH.ⁿ

Les poudres fonctionnalisées ont ensuite été caractérisées afin d'obtenir des informations sur l'impact de l'utilisation de piègeurs de radicaux pendant le greffage, puis utilisées dans un dispositif afin de déterminer dans quelle mesure le contrôle du greffage permet de conserver la capacité de double couche et la faible résistance ionique du carbone de départ.^o

2. Caractérisation du matériau carboné fonctionnalisé

2.1. Analyse thermogravimétrique des poudres modifiées

Afin de déterminer la quantité de molécules greffées en présence et en absence de DPPH, une analyse thermogravimétrique a été réalisée (Figure 7.4) sur un échantillon de poudre de 15 mg sous atmosphère d'argon. La température est augmentée jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de 10 °C/min.

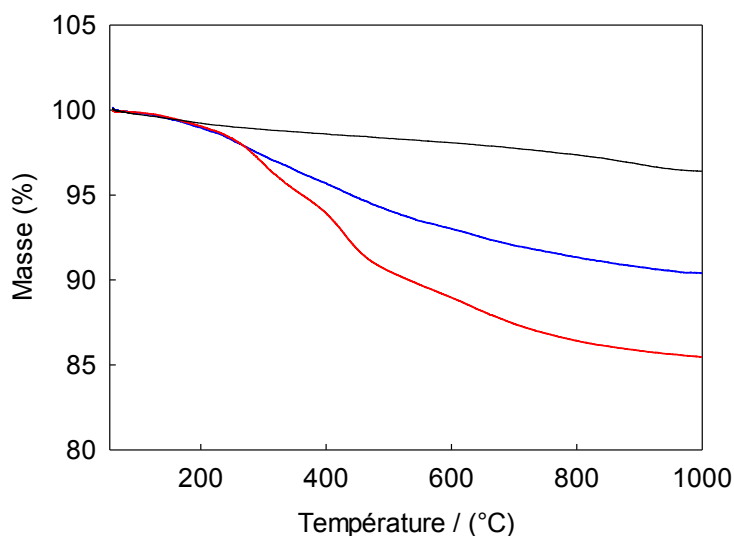


Figure 7.4 : ATG du carbone Norit natif (noir) et modifié par des motifs 4-nitrophényles en absence (rouge) et en présence de DPPH (bleu).

ⁿ 200 mg de carbone Norit-S50 ont été dispersés dans 50 mL d'acétonitrile, puis 190 mg de 4-NBD (0.05 eq. en masse par rapport au carbone) a été ajouté, avec et sans 630 mg de DPPH (0.1 eq. en masse par rapport au carbone). Après agitation à température ambiante pendant 24 h, le mélange réactionnel a été filtré sous vide sur une membrane en Teflon[®] ayant un diamètre de pore de 0.2 µm. La poudre de carbone a soigneusement été lavée successivement avec 100 mL d'acétonitrile, 100 mL de DMF, 100 mL de méthanol, et 100 mL d'acétone, puis séchée pendant une nuit à 80 °C.

^o Les électrodes du dispositifs ont été préparées en mélangeant la poudre de carbone actif modifiée avec du PTFE (utilisé comme liant) et du noir de carbone (carbone de conduction) avec un rapport 75 :10 :15 (en masse) dans un petit volume d'éthanol jusqu'à obtention d'une pâte homogène. La pâte a ensuite été étalée afin d'obtenir une film mince séché à 80 °C pendant 1 h. Pour finir, un échantillon de quelques milligrammes est prélevé des films et pressé pendant 60 s à 10 bars entre deux grilles d'acier inoxydable (collecteur de courant).

Une perte de masse est constatée à partir de 250 °C pour les poudres de carbone modifiées. Comparé au carbone Norit natif dont la combustion est observée à des températures supérieures à 800 °C, cette perte de masse est attribuée à la décomposition des molécules greffées. A 700 °C, des pertes de masse de 11 et 6 % sont respectivement déterminées pour les carbones modifiés en absence et en présence de DPPH, correspondant à des taux de greffage de 8.94×10^{-4} et $4.88 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1\text{p}}$, respectivement. Cette différence est en accord avec nos précédents résultats et montre que le piègeur de radicaux fonctionne dans ces conditions.

La courbe pour le Norit modifié en absence de DPPH montre deux processus de perte de masse, un premier entre 250 et 400 °C et un deuxième entre 400 et 500 °C. Cette observation peut être expliquée par le fait que certaines molécules sont greffées sur le matériaux via des liaisons de natures différentes.

2.2. Composition élémentaire des poudres modifiées avec et sans DPPH

Afin d'affiner les analyses thermogravimétriques, les pourcentages massiques en azote et en oxygène ont été déterminés par analyse élémentaire pour les poudres de carbone natives et modifiées en absence et en présence de DPPH (Tableau 7.1) :

Condition de greffage	%N	%O
NS	0 ± 0.001	1.48 ± 0.14
NS-NBD sans DPPH	3.75 ± 0.03	6.60 ± 0.02
NS-NBD avec DPPH	1.42 ± 0.02	3.90 ± 0.04

Tableau 7.1 : Pourcentage massique en oxygène et en azote pour le carbone Norit (NS) natif et modifié par des motifs 4-nitrophényles en absence et en présence de DPPH. L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

Le carbone Norit natif présente un taux d'azote nul et un taux d'oxygène résiduel (de 1.48 %) dû aux groupements oxygénés présents naturellement sur la surface des carbones activés. Pour le carbone modifié en absence de DPPH, on constate une augmentation du taux d'azote (i.e. 3.75 %) et d'oxygène (i.e. 6.60 %) en accord avec une fonctionnalisation du carbone activé par des motifs 4-nitrophényles. Le carbone fonctionnalisé en présence de DPPH présente des taux d'azote et d'oxygène plus bas, respectivement de 1.42 et de 3.90 %. Les ratios % O / % N qui en découlent sont de 1.36 et 1.70 pour les carbones respectivement fonctionnalisés en absence et en présence de DPPH. En présence de DPPH, la proportion plus

^p Les taux de greffage ont été calculés en faisant le rapport entre les pertes de masses (en %) et la masse molaire d'un motif 4-nitrophényle (123 g.mol^{-1})

importante d'azote est en accord avec nos précédents résultats ; elle peut être expliquée par la présence plus importante de liens azoïques (environ un motif sur deux immobilisés via ce type de lien p.132). L'analyse élémentaire n'est, dans notre cas, pas adaptée pour la détermination du taux de greffage. En effet, la présence de motifs greffés via un pont azoïque implique que certains motifs immobilisés possèdent trois atomes d'azote alors que d'autres n'en possède qu'un. Il est donc difficile de calculer un taux de greffage par exploitation du pourcentage d'azote sans émettre d'hypothèse (tous, ou aucun, des motifs sont greffés par un lien azoïque). Nous exploiterons donc les valeurs obtenues par ATG qui est une méthode plus globale et donc moins impactée par cette différence structurale.

2.3. Impact du contrôle du greffage sur la surface développée

A partir de la détermination des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote gazeux enregistrés à 77 K pour différentes pressions partielles dans la porosité du carbone, il est possible de déduire la surface spécifique de échantillons et d'accéder à la distribution de la porosité.

Afin d'étudier l'impact de l'utilisation de piègeurs de radicaux sur les propriétés texturales du carbone poreux, le carbone Norit natif et modifié en présence et en absence de DPPH a été étudié. La figure 7.5 présente les résultats obtenus.

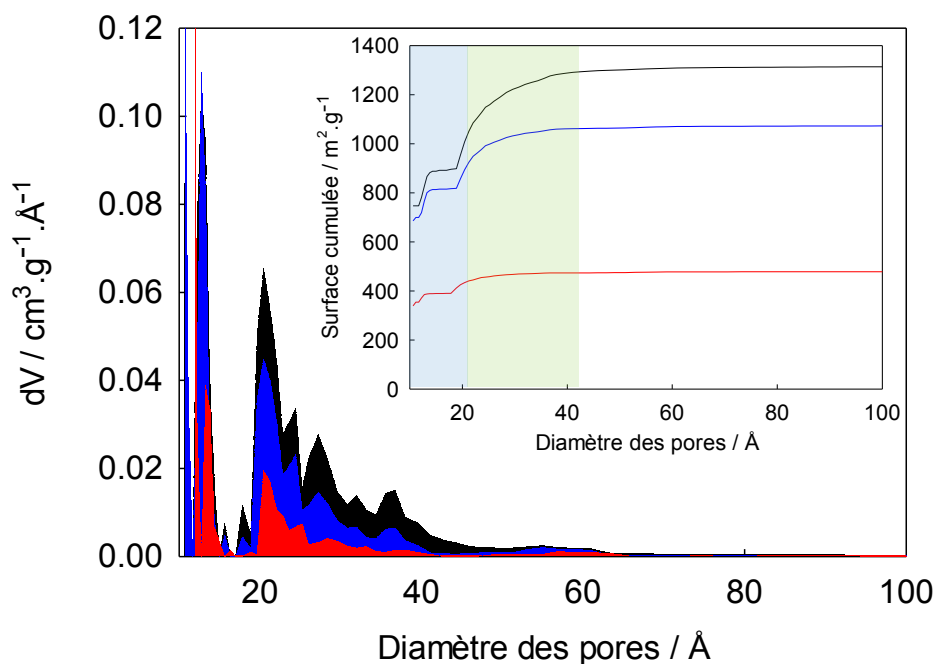


Figure 7.5 : Répartition de la dimension des pores pour un carbone Norit actif natif (noir) et modifié avec (bleu) et sans DPPH (rouge) ; insert : surface cumulée en fonction du diamètre des pores (zone bleu) micropores ; (zone verte) mésopores.

Le carbone Norit présente des micropores ayant un diamètre compris entre 10 et 20 Å et des mésopores compris entre 20 et 40 Å. Comme rapporté dans la littérature,¹¹ une baisse importante de la surface spécifique est enregistrée pour la fonctionnalisation non contrôlée (absence de DPPH). La surface BET passe de 1231 à 506 m².g⁻¹, et le volume total des pores diminue de 0.647 à 0.249 cm³.g⁻¹. En présence de DPPH, on constate une diminution bien moins importante de la surface spécifique (de 1231 à 980 m².g⁻¹) et du volume total des pores (de 0.647 à 0.516 cm³.g⁻¹).

On constate donc que le contrôle du greffage permet de minimiser l'impact de la fonctionnalisation sur la surface spécifique du matériau. Ce résultat est appuyé par le calcul de la surface cumulée qui montre que la surface des micropores reste pratiquement inchangée lorsque le greffage est réalisé en présence de piègeurs. Ce gain peut être expliqué par une fonctionnalisation plus homogène lorsque le greffage est contrôlé.

3. Mise en œuvre dans un supercondensateur

La conservation d'une grande surface spécifique et la faible obstruction des pores du carbone sont des résultats encourageants. Nous allons maintenant étudier l'effet de cette optimisation sur les performances d'un supercondensateur.

3.1. Caractérisation électrochimique

La figure 7.6 montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés à 5 mV.s⁻¹ pour les électrodes préparées à partir des poudres de carbone natives et modifiées en absence et en présence de piègeurs de radicaux.

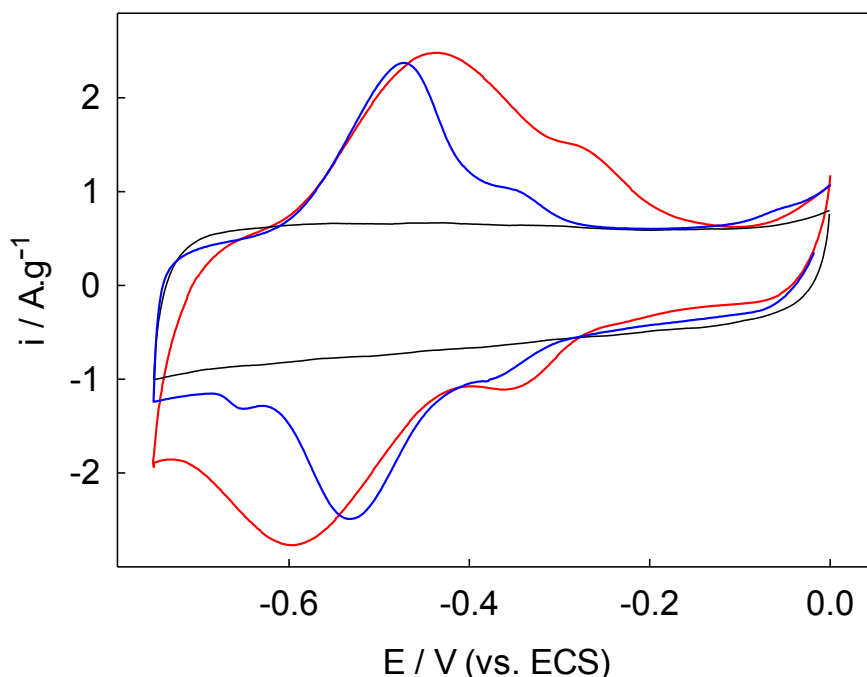


Figure 7.6 : Voltampérométrie cyclique d'une électrode composée de carbone Norit natif (noir) et modifiée en absence (rouge) et présence de DPPH (bleu). Solution d'étude 0.1 M KOH, $\nu = 5$ mV/s.

Pour l'électrode composée du carbone Norit natif, on observe une enveloppe capacitive pure estimée à 60 F.g^{-1} . Après greffage, une enveloppe faradique se superpose au courant capacitif sur le voltampérogramme cyclique. Un système réversible apparaît à -0.5 V avec un écart en potentiel de pic à pic de 153 et 57 mV pour les carbones modifiés respectivement en absence et en présence de DPPH respectivement. Ce système est attribuable au système hydroxylamine/nitroso obtenu après réduction des groupements nitro en milieu basique (c.f. chapitre III). Ce système à deux électrons apporte une contribution faradique qui a pour effet d'augmenter la charge spécifique totale. Par intégration des voltampérogrammes cycliques montrés à la figure 6.16, des charges spécifiques totales de 97 et 81 C.g^{-1} ont été déterminées pour les carbones modifiés en absence et en présence de DPPH respectivement, comparée à une charge spécifique de 45 C.g^{-1} pour le Norit sur le même intervalle de potentiel.

Malgré une baisse notable de la quantité de molécules greffées, on constate des capacités spécifiques similaires pour le carbone fonctionnalisé avec ou sans piègeurs de radicaux, indiquant clairement une activité électrochimique plus importante pour le carbone fonctionnalisé en présence de DPPH. En se basant sur nos précédentes études, ce résultat peut être expliqué par une électroactivité incomplète du film dans son épaisseur. Ainsi, dans le cas d'une fonctionnalisation non contrôlée, seule la partie superficielle du film contribue au

stockage de la charge électrique, le reste de la couche est alors une masse « morte » qui induit une augmentation de la résistance. Cette hypothèse est appuyée par l'observation d'un écart de potentiel de pic à pic plus important lorsque la fonctionnalisation est réalisée en absence de DPPH.

3.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude des électrodes composites par voltampérométrie cyclique a été complétée par une étude impédancemétrique afin d'apporter des informations complémentaires sur la dynamique du processus de charge. La figure 7.7 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour des électrodes composées de carbone Norit natif et de carbone modifié en présence et en absence de DPPH. La figure montrée en insert est un agrandissement des courbes d'impédance dans la région des plus hautes fréquences. Les mesures d'impédance ont été réalisées à -0.1 V de 100 kHz à 5 mHz avec une composante alternative de 5 mV. Il est important de noter qu'à ces potentiels aucune réaction électrochimique n'est mise en jeu.

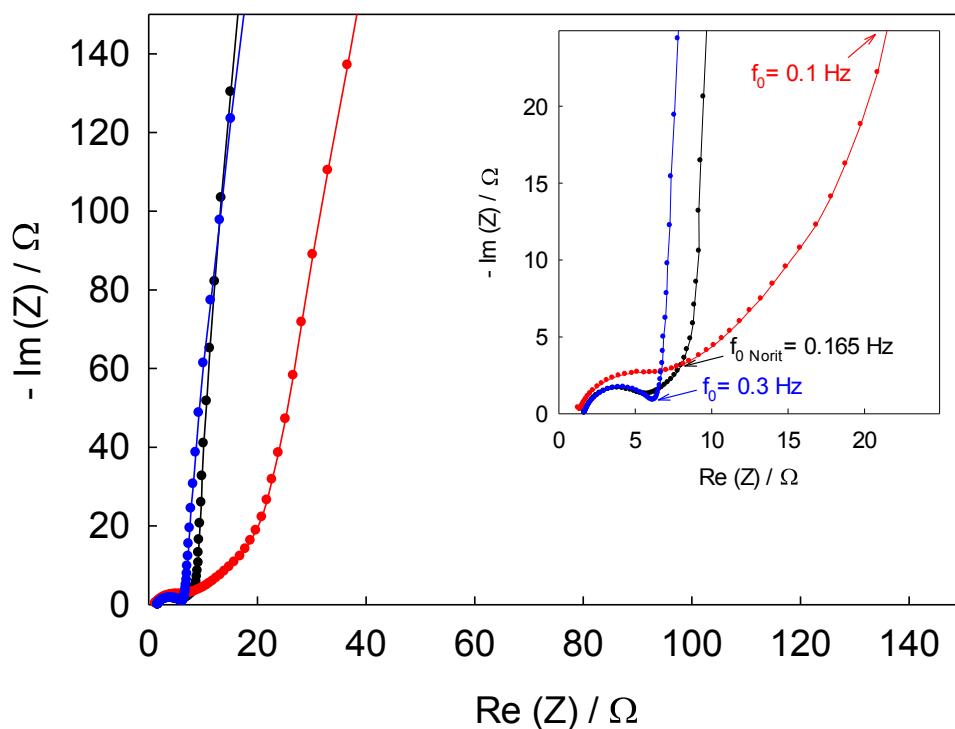


Figure 7.7 : Diagramme de Nyquist obtenu pour une électrode composée de carbone Norit natif (noir) et modifiée en absence (rouge) et présence de DPPH (bleu).

Les variations de l'impédance avec la fréquence peuvent être divisées en trois régions distinctes. Dans le domaine des hautes fréquences, un demi-cercle est visible, il correspond au comportement d'un élément de circuit parallèle composé d'une résistance et d'une capacité.

Aux très basses fréquences, les variations de l'impédance s'apparentent à une droite verticale approchant le comportement d'une capacité pure. Enfin, pour des fréquences intermédiaires, la partie imaginaire de l'impédance est proportionnelle à la partie réelle et s'identifie à une impédance de Warburg.

Bien qu'un tel diagramme de Nyquist soit caractéristique d'un substrat carboné poreux, l'origine du demi-cercle observé aux hautes fréquences reste controversée. Différentes explications sont proposées dans la littérature, certaines discutent de la texture des carbones activés,¹²⁻¹³ d'autres du transfert de charge associé à l'adsorption des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode.¹⁴ Dans ce domaine de fréquences, l'électrolyte n'a pas le temps de pénétrer à l'intérieur des pores et seule la surface externe du substrat carboné est chargée. Dans ce cas, la capacité et la résistance ne dépendent pas de la fréquence. La capacité associée à ce processus de relaxation correspond à l'électrification de la surface externe et le diamètre du demi-cercle est alors attribué à la somme des résistances de contact grains de carbone/collecteur de courant et contact intergrains (R_{contact}).

En revanche, pour des valeurs intermédiaires de la fréquence, la capacité et la résistance deviennent dépendantes de la fréquence en raison de la pénétration partielle de l'électrolyte dans la structure poreuse du carbone. Dans ce domaine de fréquence, la profondeur de pénétration de l'électrolyte augmente à mesure que la fréquence diminue. La fraction de surface poreuse accessible aux ions augmente lorsque la fréquence diminue et il y correspond une dispersion linéaire de l'impédance totale qui s'identifie à une impédance de Warburg. La composante résistive de cette dispersion de l'impédance représente la résistance ionique (R_{ionique}).

Enfin, aux très basses fréquences, la profondeur de pénétration de l'électrolyte est égale à la profondeur moyenne des pores. Ainsi toute la surface poreuse électrochimiquement accessible est au contact de l'électrolyte. Le matériau composite se comporte alors comme une capacité et il y correspond une droite verticale sur le diagramme de Nyquist.

La figure 7.8 montre, sur l'exemple du carbone Norit natif, les variations de l'impédance sur l'ensemble du domaine de fréquence étudié, et résume le sens physique donné à chaque région du domaine de fréquence.

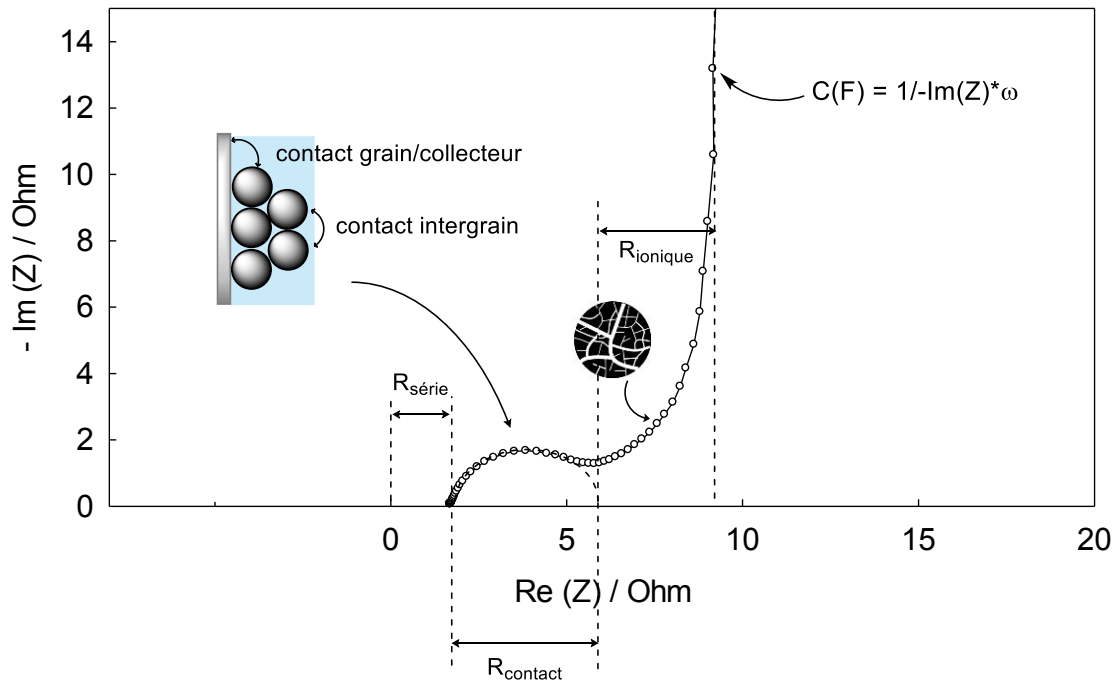


Figure 7.8 : Explication du diagramme de Nyquist obtenu pour une électrode composée de carbone Norit natif.

Les diagrammes de Nyquist obtenus après modification chimique montrent des différences profondes selon que le greffage est effectué en présence ou en absence de DPPH.

Dans la région des hautes fréquences, on constate une augmentation du diamètre du demi-cercle pour le carbone modifié en absence de DPPH (6.74 Ω), alors qu'aucune modification n'est observée pour le carbone modifié en présence de DPPH (4.74 Ω comparés à 4.70 Ω pour le carbone Norit natif). Cette différence peut être expliquée par la présence d'un film organique épais autour des grains de carbone qui augmente la résistance de contact intergrains et la résistance de contact grain/collecteur (Figure 7.9).

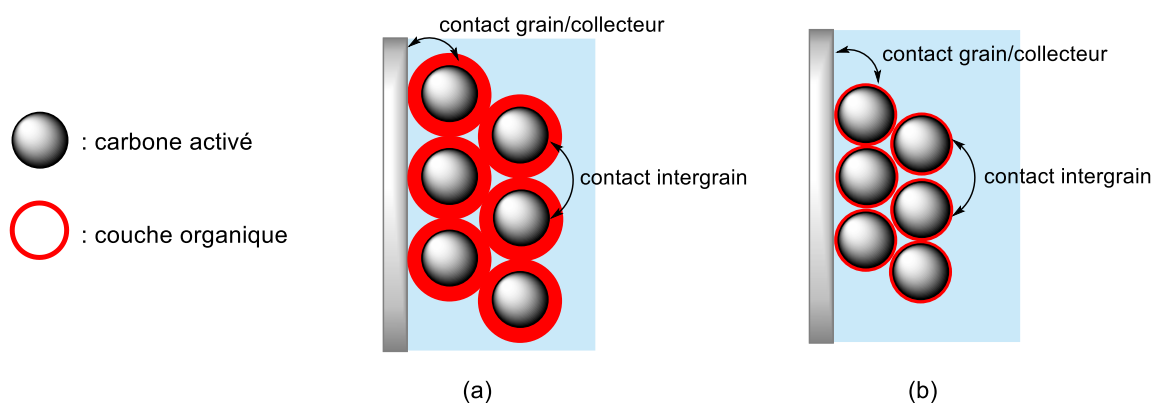


Figure 7.9 : (a) Cas du carbone activé modifié en absence de DPPH. (b) Cas du carbone activé modifié en présence de DPPH.

Pour des valeurs de fréquences intermédiaires, un comportement différent est observé pour chaque électrode. Le carbone natif présente une légère impédance de Warburg qui peut être attribuée à la présence naturelle de pores difficilement accessibles au sein de la structure du carbone (Figure 7.10 b). Pour le carbone modifié en absence de DPPH, cette impédance de Warburg est fortement accentuée. Ce résultat n'a rien d'étonnant puisque le greffage non contrôlé provoque une obstruction des pores par la couche organique (cf étude de la surface spécifique BET p.196) et de ce fait rend difficile la diffusion des ions de l'électrolyte au sein du matériau (Figure 7.10 a). Pour finir, le carbone modifié en présence de DPPH présente un comportement très différent puisque aucune impédance de Warburg n'est observée. Cette constatation traduit une meilleure diffusion des ions de l'électrolyte au sein du matériaux (Figure 7.10 c).

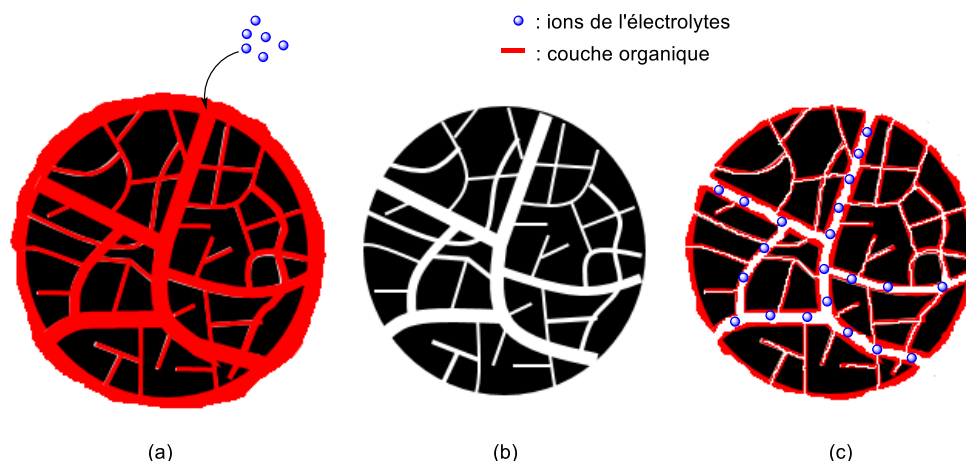


Figure 7.10 : Schématisation de l'effet du greffage pour (a) le carbone modifié en absence de DPPH, (b) représente le carbone natif, (c) le carbone modifié en présence de DPPH,

Aux fréquences plus basses, on observe également un comportement différent pour chaque matériaux. Le carbone modifié en absence de DPPH présente un processus de charge capacitif décalé vers les plus grandes résistances ($f_0 = 0.1 \text{ Hz}$)^{q, 15} alors que le carbone modifié en présence de DPPH présente un processus de charge décalé vers des valeurs de résistances inférieures ($f_0 = 0.3 \text{ Hz}$). Ainsi, il semble que le contrôle de la fonctionnalisation permet de réduire significativement la résistivité du matériau, d'augmenter sa cyclabilité, et de ce fait réduire efficacement le temps nécessaire pour charger ou décharger efficacement le dispositif (de 10 à 3.4 secondes).

Il est remarquable de constater que le carbone modifié en présence de DPPH présente un processus de charge moins résistif que celui du carbone natif ($f_0 = 0.165 \text{ Hz}$). Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence. La première concerne la microporosité du matériau natif. Effectivement, il est possible que la fonctionnalisation contrôlée obstrue uniquement la microporosité difficilement accessible du carbone natif, ce qui octroierait un temps de charge plus court pour le matériau fonctionnalisé de manière contrôlé. Cependant, les valeurs de diamètre moyen des pores de 12.20 et 10.61 Å pour le matériau natif et modifié de manière contrôlé respectivement, ne sont pas en accord avec cette hypothèse. En effet, Cougnon et al.¹⁶ ont montré que l'obstruction de la microporosité est traduite par une augmentation du diamètre moyen des pores. Ainsi, à la vue de ces informations, cette hypothèse semble peu probable.

^q La fréquence f_0 est couramment utilisée comme un facteur de mérite pour comparer les performances des supercondensateurs. Plus la valeur de f_0 est élevée, plus la performance de cyclabilité du supercondensateur est élevée. Cette fréquence correspond à un temps de relaxation $\tau_r = 1/f_0$ auquel l'ensemble du système passe d'un comportement purement résistif à un comportement purement capacitif. Pour résumer, τ_r représente le temps minimum nécessaire pour décharger efficacement la totalité de l'énergie accumulée dans le dispositif.

La seconde hypothèse concerne la mouillabilité du matériau. En effet, il est possible que la fonctionnalisation contrôlée du matériau augmente sa perméabilité. Ainsi, l'électrolyte diffusant plus rapidement à travers le matériau, permettrait de diminuer le temps nécessaire pour charger totalement le dispositif. Cette hypothèse peut être étayée par une mesure de l'angle de contact sur des plaques de carbone vitreux native et modifiée par des motifs nitrophényles dans des conditions similaires à celles utilisées précédemment. La figure 7.11 présente les résultats obtenus après le dépôt d'une goutte d'eau.

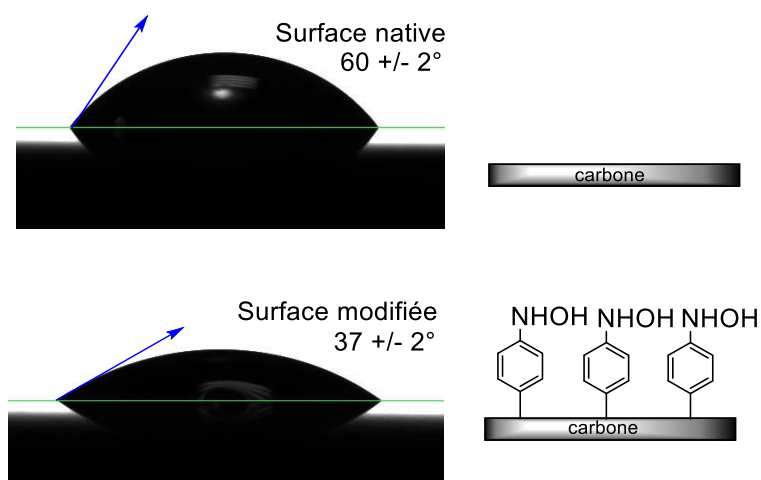


Figure 7.11 : Images des mesures d'angle de contact obtenues pour une surface de carbone vitreux native (haut) et modifiée spontanément par trempage dans une solution de 20 mM 4-NBDS en présence de 2 mM DPPH dans l'acétonitrile puis cyclée dans une solution de 0.1 M KOH (bas).

Des angles de 60 et $37 \pm 2^\circ$ sont respectivement obtenus pour les surfaces native et modifiée. La valeur de 60° obtenue pour la surface native est du même ordre de grandeur que celle reportée dans la littérature pour le même type de substrat.¹⁷ Ce résultat montre clairement que la modification de la surface engendre une diminution de son hydrophobicité, il appuie donc l'hypothèse proposée précédemment.

3.3. Stabilité au cyclage

L'évolution de la capacité spécifique globale en fonction du nombre de voltampérogrammes cycliques enregistrés a été étudiée. (Figure 7.12)

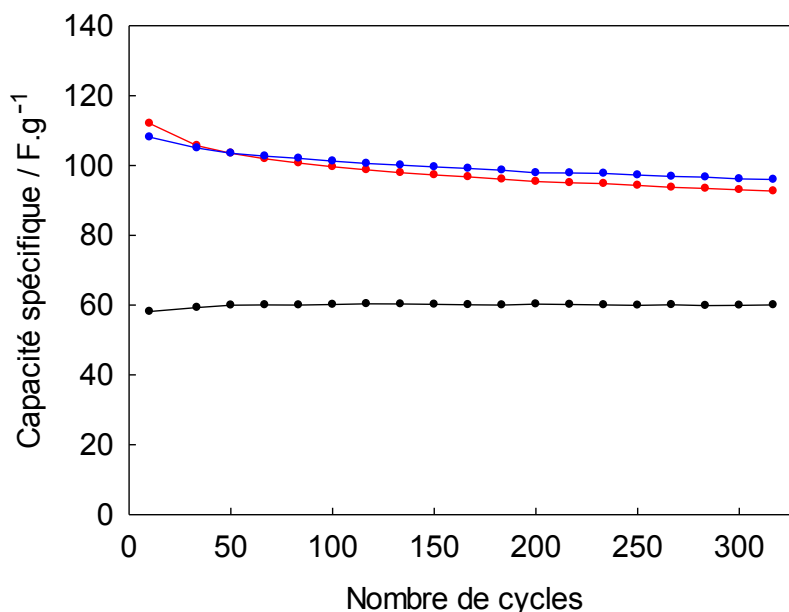


Figure 7.12 : Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de voltampérométrie pour une électrode composée de carbone Norit natif (noir) et modifiée en absence (rouge) et en présence de DPPH (bleu).

Le carbone natif présente une charge spécifique stable de 45 C.g⁻¹ en accord avec les valeurs classiquement obtenues pour le carbone Norit.¹⁰ Après greffage, une forte augmentation de la charge spécifique est observée, correspondant à des gains de charge de 115 et 81 % selon que le greffage est réalisé en absence ou en présence de DPPH. Malgré des performances prometteuses, les matériaux composites testés souffrent d'une stabilité insuffisante pour une application stockage. En effet, des pertes de charge de 28 et 13 % sont mesurées après l'enregistrement de seulement 300 voltampérogrammes cycliques à 5 mV/s pour des électrodes de carbone modifiées en l'absence et en présence de DPPH. Cependant, il est intéressant de noter que la rétention de la charge est améliorée en présence de DPPH. Cette différence pourrait être expliquée par une transformation chimique du motif après un temps de cyclage important qui induirait une chute de l'électroactivité, ou par la désorption d'espèces physisorbées piégées lors de la fonctionnalisation.¹¹ Au vu de la réactivité du motif NHOH, il semble peu probable que le motif subisse une transformation chimique. L'hypothèse concernant les espèces physisorbées est appuyée par la littérature qui rapporte que lors d'un greffage conventionnel non contrôlé, une fraction importante des molécules est liée de façon non spécifique au substrat. En présence de piègeurs de radicaux, il semble que la fraction de molécules liées de façon covalente soit plus importante.

4. Bilan

L'utilisation de la stratégie de piégeage radicalaire dans le but d'améliorer les performances d'un supercondensateur, réalisé à base de matériaux carbonés, a montré que le contrôle du greffage a plusieurs effets sur la fonctionnalisation du matériau carboné :

- les analyses thermogravimétrique et élémentaire ont révélé une baisse du nombre de motifs greffés de 50 % lorsque la fonctionnalisation est réalisée en présence de DPPH ;
- les études de surface BET ont montrés une diminution moins importante de la surface spécifique du matériau lorsque le piègeur de radicaux est utilisé (980 au lieu de 506 m².g⁻¹).

Les matériaux réalisés ont ensuite été utilisés dans un dispositif afin de déterminer dans quelle mesure le contrôle du greffage permet d'optimiser les performances du dispositif. L'utilisation du matériau, réalisé en présence de DPPH, a présenté un comportement très différent de celui réalisé de manière conventionnelle :

- malgré une quantité de motifs greffés diminuée de 50 %, le matériau réalisé en présence de DPPH possède des capacités spécifiques similaires (environ 90 C.g⁻¹) au matériau réalisé de manière non contrôlé ;
- l'étude impédancemétrique a révélé un meilleur contact inter-grains et grain/électrode, une meilleure perméabilité aux ions de l'électrolyte, ainsi qu'une plus faible résistivité pour le matériau réalisé en présence de DPPH.

L'utilisation de piègeurs de radicaux permet donc de minimiser l'impact négatif qu'a la fonctionnalisation sur les propriétés intrinsèques du matériau carboné vierge, en maintenant une surface spécifique élevée et en facilitant de ce fait l'accessibilité aux micropores qui participent au processus de charge.

Ces travaux ont été valorisés par la réalisation d'un article scientifique dans le journal *Electrochemistry Communication*. Cet article est fourni à la fin de ce manuscrit

5. Références

1. Zhang, J.; Zhao, X. S., On the Configuration of Supercapacitors for Maximizing Electrochemical Performance. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 818-841.
2. Simon, P.; Burke, A., Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More. *The electrochemical society interface* **2008**, *17*, 38.
3. Cericola, D.; Kötz, R., Hybridization of Rechargeable Batteries and Electrochemical Capacitors: Principles and Limits. *Electrochimica Acta* **2012**, *72*, 1-17.
4. Shukla, A.; Sampath, S.; Vijayamohanan, K., Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries. *CURRENT SCIENCE-BANGALORE-* **2000**, *79*, 1656-1661.
5. Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P., Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2730-2731.
6. Simon, P.; Gogotsi, Y., Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature materials* **2008**, *7*, 845-854.
7. Sharma, P.; Bhatti, T., A Review on Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Energy Conversion and Management* **2010**, *51*, 2901-2912.
8. Kötz, R.; Carlen, M., Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2483-2498.
9. Pech, D.; Guay, D.; Brousse, T.; Bélanger, D., Concept for Charge Storage in Electrochemical Capacitors with Functionalized Carbon Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*, A202-A205.
10. Lebègue, E.; Benoit, C.; Brousse, T.; Gaubicher, J.; Cougnon, C., Effect of the Porous Texture of Activated Carbons on the Electrochemical Properties of Molecule-Grafted Carbon Products in Organic Media. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A2289-A2295.
11. Pognon, G.; Brousse, T.; Demarconnay, L.; Bélanger, D., Performance and Stability of Electrochemical Capacitor Based on Anthraquinone Modified Activated Carbon. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4117-4122.
12. Huai, Y.; Hu, X.; Lin, Z.; Deng, Z.; Suo, J., Preparation of Nano-TiO₂/Activated Carbon Composite and Its Electrochemical Characteristics in Non-Aqueous Electrolyte. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113*, 962-966.
13. Portet, C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Laberty-Robert, C., Modification of Al Current Collector Surface by Sol-Gel Deposit for Carbon-Carbon Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 905-912.
14. Lust, E.; Nurk, G.; Jänes, A.; Arulepp, M.; Nigu, P.; Möller, P.; Kallip, S.; Sammelseg, V., Electrochemical Properties of Nanoporous Carbon Electrodes in Various Nonaqueous Electrolytes. *J Solid State Electrochem* **2003**, *7*, 91-105.
15. Miller, J. R., Pulse Power Performance of Electrochemical Capacitors: Technical Status of Present Commercial Devices. in: *Proceedings of the 8th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach* **1998**.
16. Cougnon, C.; Lebègue, E.; Pognon, G., Impedance Spectroscopy Study of a Catechol-Modified Activated Carbon Electrode as Active Material in Electrochemical Capacitor. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 551-559.
17. Eustathopoulos, N.; Sobczak, N.; Passerone, A.; Nogi, K., Measurement of Contact Angle and Work of Adhesion at High Temperature. *Journal of Materials Science* **2005**, *40*, 2271-2280.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux menés pendant cette thèse se sont inscrits dans le contexte scientifique et technologique de la fonctionnalisation de surfaces de carbone par réduction de précurseurs diazonium. Nous avons développé une nouvelle méthode de contrôle du greffage basée sur l'utilisation de piègeurs de radicaux afin de contrôler la croissance de couche et d'accéder à une meilleure compréhension des relations structure/propriété et structure/réactivité des matériaux.

Les études du greffage du cation 4-nitrobenzène diazonium ont montré que l'utilisation du radical libre 2,2-diphényle-1-picrylhydrazil (DPPH) permet de réduire considérablement la polymérisation radicalaire sans interférer avec le greffage direct sur surface. L'utilisation de concentrations croissantes du piègeur permet de moduler l'épaisseur des couches organiques et d'atteindre, lorsque celui-ci est utilisé en excès, une structure de type monocouche. L'étude de la composition chimique a révélé que ce contrôle induit une augmentation du nombre de liens azoïques au sein de la couche et à l'interface substrat/film. Dans le cas d'une fonctionnalisation réalisée sans induction électrochimique, l'approche conserve toute sa pertinence et permet d'obtenir des monocouches via l'utilisation de très faibles quantités de DPPH.

L'extension de la stratégie à des précurseurs diazonium substitués par des groupements aux propriétés électroniques variées (CF_3 , CO_2H , OCH_3 , CH_2Cl) a montré que ceux-ci ont un effet très important sur l'efficacité du contrôle. Dans le cas de substituants désactivants, l'inhibition des mécanismes secondaires de substitution électrophile aromatique permet de limiter la fonctionnalisation à une monocouche. A l'inverse, les substituants neutres ou activants autorisent ces mécanismes et permettent la croissance de couche malgré l'utilisation de DPPH. La mise en lumière du rôle des mécanismes non radicalaires représente une avancée importante dans la compréhension du greffage par les sels de diazonium.

La stratégie de contrôle a ensuite été mise à profit pour préparer une plateforme monocouche réactive sans étapes de synthèse, par simple électroréduction des motifs nitrophényles. La comparaison entre greffage non contrôlé et contrôlé a montré que ce dernier permet d'obtenir une meilleure homogénéité chimique de surface et une disponibilité optimale des sites réactifs. La fonctionnalisation de la plateforme par un motif TEMPO a démontré que les propriétés électrochimiques et la réactivité interfaciale sont dépendantes du contrôle de la formation de cette couche organique. Ces résultats mettent en évidence l'impact qu'ont l'accessibilité et l'organisation des motifs d'intérêt au sein d'un matériau et prouvent que l'on ne peut réduire sa réactivité à la concentration surfacique de ces motifs.

Un premier axe applicatif a été développé via l'intégration de la stratégie de contrôle dans le procédé de réalisation d'un matériau carboné composite destiné au stockage de l'énergie (supercondensateur). Le contrôle de la fonctionnalisation a permis un gain de surface spécifique de 50 % sans abaisser le taux de recouvrement électrochimique et limite, de ce fait, l'impact négatif de la fonctionnalisation conventionnelle sur les propriétés intrinsèques du matériau.

D'un point de vue plus général, ces travaux de thèse démontrent qu'il est important de maîtriser l'élaboration des surfaces fonctionnelles si l'on désire établir des relations entre la structure des couches organiques et leurs propriétés. La simple immobilisation de molécules d'intérêt n'est plus suffisante pour espérer développer des nanomatériaux dont la réactivité est contrôlée et ce n'est qu'en allant encore plus loin dans la compréhension du greffage et de l'organisation de la couche que d'autres étapes seront franchies.

ANNEXES

1. Annexes du chapitre III

1.1. Identification du produit de couplage

1.1.1. Spectre MALDI

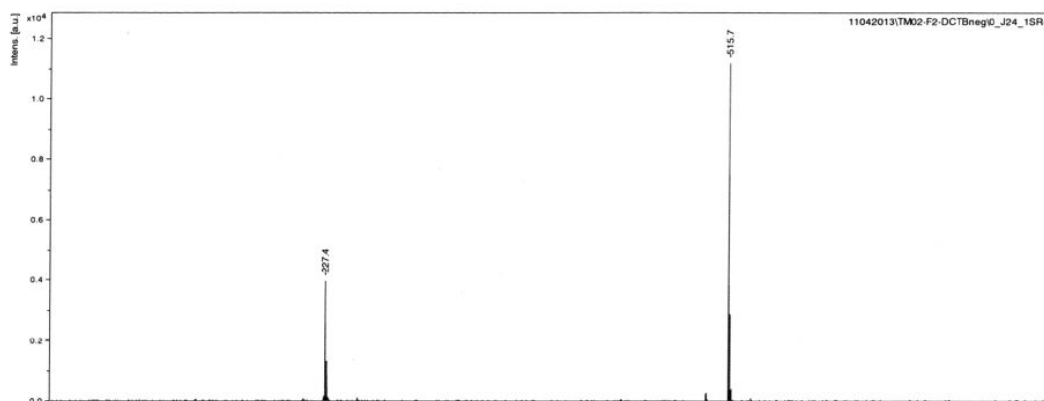


Figure A.1 : Spectre MALDI (enregistré sur MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker) du produit de couplage isolé ($m/z = 227.4$ correspond à la matrice de l'appareillage).

1.1.2. Spectre RMN ^1H

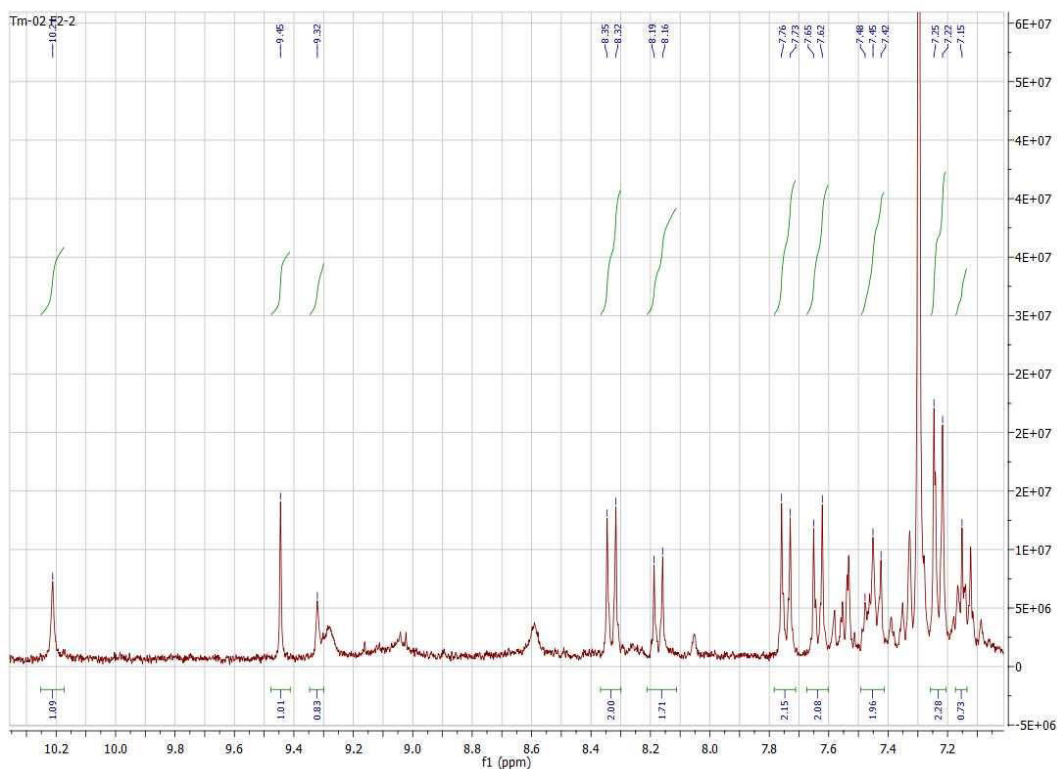


Figure A.2 : RMN ^1H du produit de couplage isolé (enregistré sur une RMN Bruker AVANCE DRX 500).

^1H NMR (CDCl_3) (500 MHz): $\delta = 10.21$ (s, 1H), 9.45 (s, 1H), 9.32 (s, 1H), 8.34 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 8.18 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 7.64 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 7.45 (t, 2H, $J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 9$ Hz), 7.24 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 7.15 (t, 1H, $J_1 = J_2 = 6$ Hz).

1.1.3. Spectre RMN ^{13}C

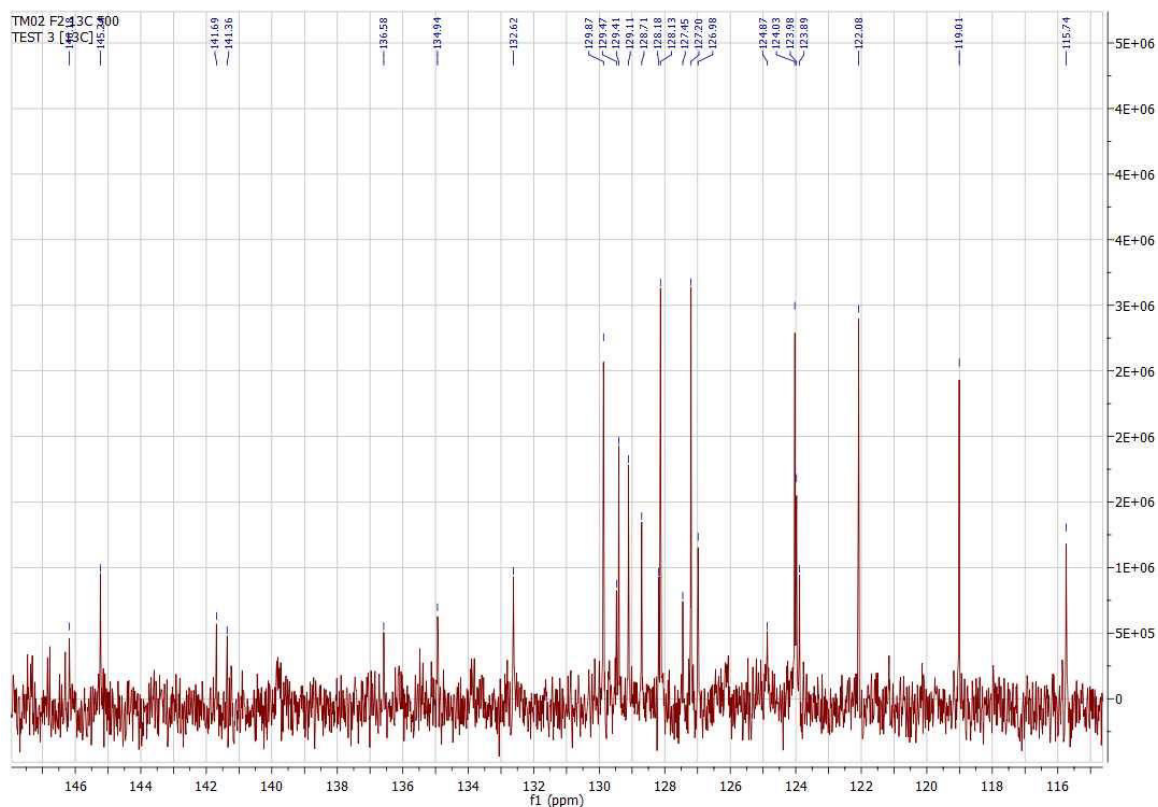


Figure A.3 : RMN ^{13}C du produit de couplage isolé (enregistré sur une RMN Bruker AVANCE DRX 500).

^{13}C NMR (CDCl_3) (125 MHz): $\delta = 146.18$, 145.24, 141.69, 141.36, 136.58, 134.94, 132.62, 129.87, 129.47, 129.41, 129.11, 128.71, 128.18, 128.13, 127.45, 127.20, 127.98, 124.87, 124.03, 123.98, 123.89, 122.08, 119.01, 115.74

ARTICLES
SCIENTIFIQUES

PUBLICATION N°1

Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger

Thibaud Menanteau, Eric Levillain, et Tony Breton*

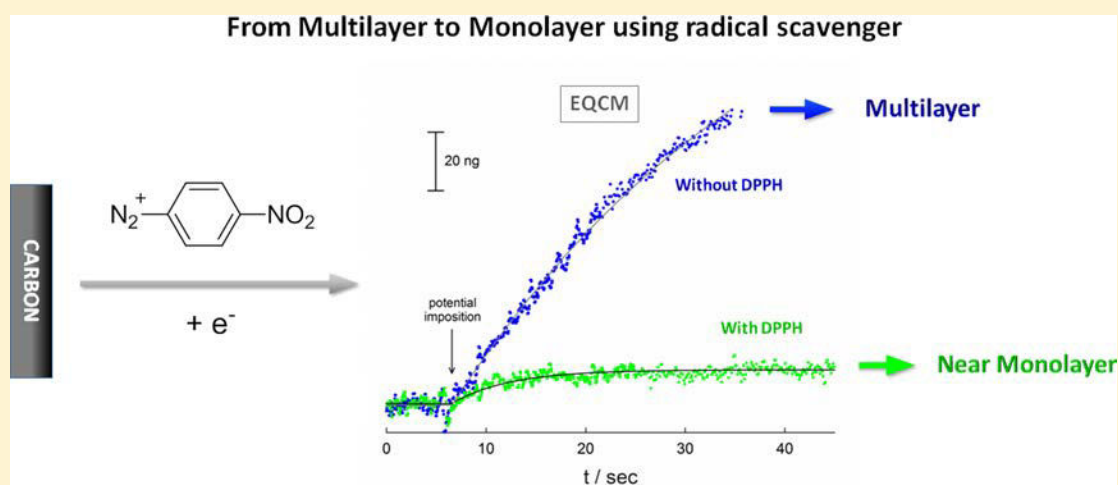
Chemistry of Materials **2013**, 25 (14), 2905-2909

Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger

Thibaud Menanteau, Eric Levillain, and Tony Breton*

MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France

S Supporting Information



ABSTRACT: A simple strategy to avoid the formation of polyaryl layer during the functionalization of carbon surface by diazonium electroreduction is presented. The approach proposes to directly act on the polymerization mechanism by the use of a radical scavenger. The kinetic gap between the surface coupling and the multilayer formation is exploited to prevent the growth of the layer without interfering with the grafting. The well-known 4-nitrobenzenediazonium electrografting was used to demonstrate the possibility of reaching a monolayer surface coverage with an excess of DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl). Experimental conditions were varied to validate the efficiency of the grafting limitation and the radical capture was confirmed by isolation of the aryl radical/DPPH coupling product.

KEYWORDS: Surface functionalization, DPPH, diazonium reduction, radical capture

INTRODUCTION

Electrografting of organic structures using diazonium chemistry is a recognized method for obtaining functionalized surfaces.¹ Various conducting materials such as metals² and carbon³ can be modified in aprotic or aqueous media, and provide covalently tethered layers.⁴ The efficiency of this grafting process rests upon the high reactivity of the aryl radicals produced at the electrode–solution interface.⁵ This reactivity leads to the generation of polyaryl layers via the radical attack of already grafted aryl species on the surface.⁶ Consequently, the method routinely provides disordered organic films having a thickness varying from 1 to 50 nm.^{2,7} The lack of control, in terms of thickness and organization, represents the major drawback of this elegant and versatile technique. However, examples of monolayer grafting were reported by careful control of the consumed charge^{8a,b} or by using viscous ionic liquid to minimize the diffusion during the electroreduction.^{8c,d} Since the past few years, the main approach developed to avoid the formation of multilayers and obtain controlled organic films is based on the use of sterically hindered aryl diazonium cations.

In this way, the blocking of aryl-reactive positions by bulky substituents⁹ and the use of protected diazonium^{10a–d} were reported to generate very thin films and demonstrate the validity of such structural approach to act on the grafting process.

In the present paper, we propose to directly intervene on the grafting mechanism using a radical scavenger to control, or prevent, the polymerization of the electrogenerated aryl radicals on a carbon electrode. Previous works reported the use of radical scavengers to evidence mechanistic aspects of the grafting, and they noted the surface modification cannot be completely suppressed.^{11a,b} We speculated that it should be possible to exploit the difference of kinetics between the radical/surface (grafting) and radical/aryl (polymerization) reactions. Because the reactive radical species are produced at the electrode–solution interface, the kinetics of the coupling

Received: May 7, 2013

Revised: June 24, 2013

Published: July 1, 2013

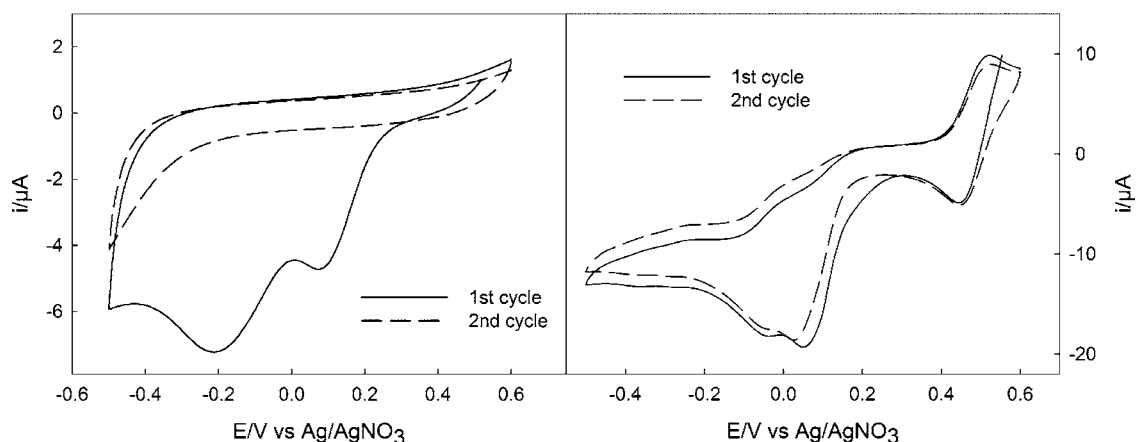


Figure 1. First and second CV cycle recorded in CH_3CN 0.1 nBu_4NPF_6 containing 1 mM of 4-nitrobenzenediazonium on a glassy carbon (GC) electrode at 50 mV/s without DPPH (left) and with 1 mM of DPPH (right).

should be greatly favored compared to the polymerization mechanism, which involves reactions further from the surface. The introduction of an appropriate amount of radical scavenger is expected to prevent the attack of grafted species by electrogenerated aryl radicals, without interfering with the direct grafting process.

EXPERIMENTAL SECTION

4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, and 4-bromobenzenediazonium tetrafluoroborate were used as received from Aldrich. Glassy carbon electrodes were obtained from Bioanalytical Systems Inc. (Model MF-2012; diameter 3 mm). All potentials were reported versus a Ag/AgCl (sat. KCl) reference electrode in aqueous medium and Ag/AgNO_3 (10 mM) in organic medium. The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler 1 and 0.05 μm alumina slurry. After each polishing step the electrode was washed with Nanopure water (18.2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$) by sonication. Prior to and after each electrochemical derivatization, the electrode was sonicated in acetonitrile for 1 min. Modification of electrodes was as follows: modified glassy carbon electrodes were prepared at fixed potential or by recording cyclic voltammetry (CV) at 50 mV/s in deaerated acetonitrile containing 0.1 M nBu_4NPF_6 and 1 mM diazonium salt (20 mL cell). A potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-Logic) monitored by ECLab software was used for the electrochemical experiments. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed at open circuit potential in 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 0.1 M KCl . The frequency range was 1 MHz to 2 Hz, using a 20 mV sine wave amplitude. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) measurements were performed with a QCA922 (Seiko-EG&G, Princeton Applied Research) associated to carbon-coated quartz crystal (Biologic).

RESULTS AND DISCUSSION

4-Nitrobenzenediazonium is undoubtedly the most studied of the functionalized diazoniums.^{4,7,12a-i} Its simple structure allows generation of densely packed film under very mild potential conditions and the electroresponsive nitro group can serve as immobilized redox probe to estimate the surface coverage.^{7,12h} Cyclic voltammograms on vitreous carbon electrode in the presence of a millimolar solution of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate in acetonitrile/

nBu_4NPF_6 (0.1 M) was recorded without and with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), used as radical scavenger (Figure 1). A characteristic reduction behavior (peaks at +0.07 and -0.21 V) was observed in the absence of DPPH. The strong electrode passivation recorded for the second and subsequent cycles is consistent with the grafting process.⁵ When one DPPH equivalent is added, the reduction corresponding to the anion formation ($\text{DPPH} \rightarrow \text{DPPH}^-$) is observed at -0.06 V, superimposed on the diazonium reduction peaks. The reversible oxidation of DPPH^- into DPPH is also observed at +0.48 V (the CV of DPPH in solution is presented in the Supporting Information, Figure S1). A weak passivation is visible when repetitive cycles are recorded, consistent with a thin coverage of the surface.

Figure 2 presents frequency–time curves recorded during the modification of a carbon-coated quartz at a fixed potential of

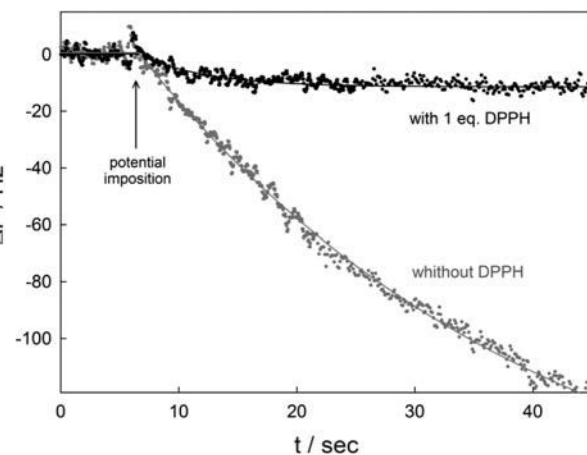


Figure 2. Frequency variation vs time on a carbon quartz measured by EQCM for the electrochemical grafting using 4-nitrobenzenediazonium (1 mM) at a fixed potential of -0.5 V without DPPH (gray plot) and with 1 mM DPPH (black plot). Data are fitted using the Langmuir model (solid lines).

-0.5 V using EQCM. The mass increase obtained without radical scavenger fits with previously reported results on such coated quartz, with a deposition rate of $0.39 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the initial stage and an absence of stabilization, traducing a continuous grafting.¹³ In the presence of one DPPH equivalent, the frequency–time curve drastically differs. First, the grafting

rate is lower ($0.16 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ at initial stage), and second, the deposited mass reaches a maximum and steady-state value after 20 s. The calculated surface coverage extracted from this mass plateau is $5.7 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, which corresponds to a monolayer equivalent for an aryl structure.¹⁴

To further characterize the grafted layer, voltammetric study of modified electrodes was performed in 0.1 M KOH to obtain information from the electroresponsive nitrophenyl group.^{12c} Figure 3 shows cyclic voltammograms of a carbon electrode

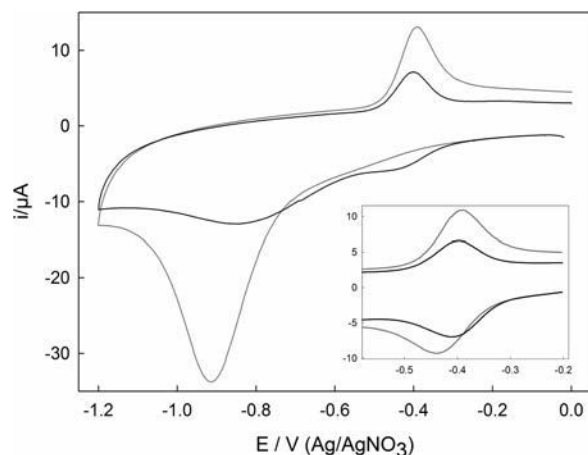


Figure 3. First CV recorded in aqueous 0.1 M KOH on a modified GC electrode at 50 mV/s. Grafting was achieved at -0.5 V for 30 s in the presence of 1 mM 4-nitrobenzenediazonium without (gray line) and with 1 mM DPPH (black line). Inset: second voltammetric cycle.

modified at -0.5 V for 30 s without and with 1 mM DPPH. During the first scan, the reduction of the Ar-NO₂ function can be visualized at -0.92 V (-0.84 V with DPPH). During the positive scan, the two-electron reoxidation of Ar-NHOH into Ar-NO is observed at 0.4 V . It is well-known that, in acidic conditions, the nitrophenyl group (Ar-NO₂) is partially electroreduced into aminophenyl (Ar-NH₂), leading to a variable composition of Ar-NH₂ (six-electron process) and Ar-NHOH (four-electron process).^{12a,15} However, under our alkaline conditions, the ratio between the integrated charges of the Ar-NO₂ reduction peak and Ar-NHOH reoxidation peak (two electrons to Ar-NO) was close to 1.9 and independent of the DPPH concentration (see the Supporting Information, Figure S2). This feature indicates that the electroreduction stopped at the Ar-NHOH stage, allowing a reoxidation of the totality of the grafted species during the positive sweep. Under such conditions, the surface coverage can be calculated from the reversible Ar-NHOH/Ar-NO electrochemical system identified on the second cycle (Figure 3, inset).

Without radical scavenger, a value of $17.5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ is calculated. This surface coverage corresponds to a multilayer deposition, in accordance with EQCM measurements. Note that a higher coverage can be calculated from the gravimetric data ($29 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ for a 30 s deposition time), what could be interpreted as an incomplete electroactivity of the nitro species inside the layer, as previously reported.¹⁶ With a millimolar concentration of DPPH in solution, a surface coverage of $6.7 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ is found. This value is consistent with a near monolayer and in fair agreement with EQCM data. The slight difference observed with data obtained by Downard and co-worker⁷ on flat pyrolytic photoresist film (i.e., $2.5 \pm 0.5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) could be assigned to the

roughness of our polished carbon. Furthermore, the peak to peak separation between oxidation and reduction peaks varies from 47 mV without DPPH to only 9 mV when DPPH is used. This evolution, significant of a change in the electron-transfer rate constant, could be interpreted as a decrease of the electroactive layer thickness and/or a more favorable organization of the nitrophenyl group when the modification is achieved in the presence of DPPH.

A better understanding of the radical scavenger role in the grafting process can be undertaken by varying the concentration of DPPH in the deposition solution. Voltammetric data presented in Figure 4 show the electrode response for

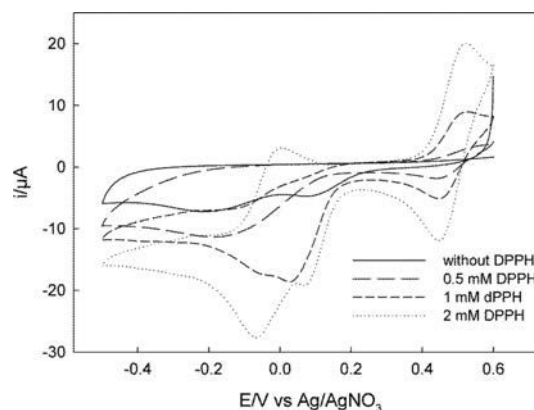


Figure 4. First CV cycle recorded in CH₃CN 0.1 nBu₄PF₆ containing 1 mM 4-nitrobenzenediazonium on a GC electrode at 50 mV/s without DPPH and with various DPPH concentrations.

increasing DPPH concentrations. The two DPPH reversible redox systems superimposed to the diazonium reduction signal are clearly observed. In Figure 5 (left), the surface coverage, determined via the Ar-NHOH/Ar-NO redox system, is plotted as a function of the DPPH concentration. The evolution can be divided in two parts. For low concentrations ($<0.5 \text{ mM}$), a rapid decrease of the surface coverage is observed, from 17 to $7 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. For higher DPPH concentrations, the coverage reaches a quasi-stable value of $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. This behavior demonstrates the strong effect of the radical scavenger on the grafting process but the most interesting feature is that this effect cannot prevent the coupling between the surface and the radical reactive species, even for high DPPH concentration. The surface coverage reached is close to a nitrophenyl monolayer equivalent.

Impedance spectroscopy measurements were achieved in the presence of Fe(CN)₆^{3-/4-} to obtain information on the charge-transfer resistance (R_{CT}) of the deposited layers. Figure 5 (right) shows the variation of the R_{CT} for increasing concentration of DPPH in the diazonium solution. The curve looks very similar to the surface coverage one. For electrodes modified in the presence of low DPPH concentration, the electronic transfer is completely blocked (see the corresponding voltammetric data in Supporting Information, Figure S3) and then a rapid decrease of the R_{CT} (from 10^4 to $10^3 \Omega$ is observed. At higher concentration, the R_{CT} tends to reach a stable value around 420Ω (150Ω for a bare electrode). The passivation behavior observed for modification achieved without radical scavenger is consistent with reported data for electrografting of diazonium derivatives in similar conditions.^{12h} The decrease of the layer resistivity recorded for increasing

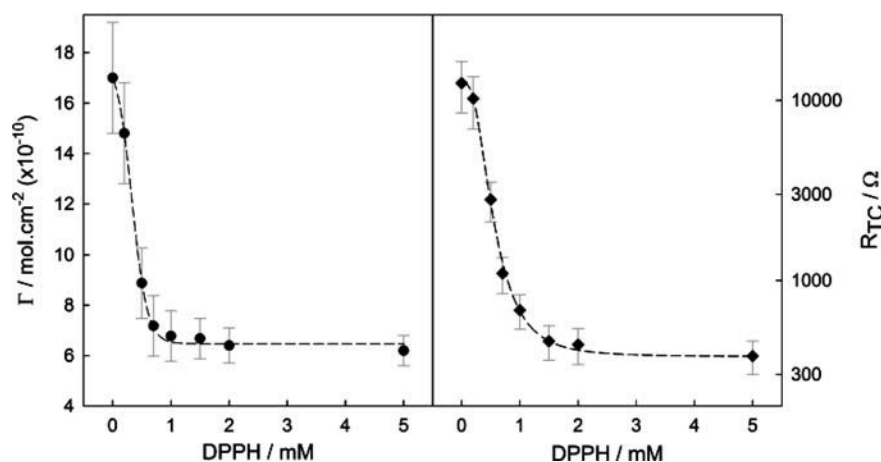


Figure 5. (Left): Nitrophenyl surface coverage on a modified carbon electrode as a function of the DPPH concentration. (Right): Charge-transfer resistance calculated from EIS measurement in 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0.1 M KCl. (Nyquist representations are shown in Supporting Information, Figure S4).

DPPH concentrations confirms the effect of the radical scavenger on the organic layer growth. The stabilization at a very low R_{CT} value (lower than values reported in the literature^{12h,i}) traduces the presence of a very thin layer when more than one DPPH equivalent is used. The combination of this result with the surface coverage variation prove that the polymerization can be controlled and stopped independently of the grafting process.

Grafting conditions were varied to prove the efficiency of the radical scavenger independently of the grafting potential (Table 1). First, functionalizations were carried out at more anodic

Table 1. Surface Coverage of Modified GC Electrode as a Function of the Potential Grafting Conditions and DPPH Concentration^a

grafting conditions	without DPPH, $\times 10^{-10}$ mol/cm ²	1 mM DPPH, $\times 10^{-10}$ mol/cm ²	2 mM DPPH, $\times 10^{-10}$ mol/cm ²
$E = 0.06$ V ^b	9.2	5.81	5.64
$E = -0.21$ V ^b	12.5	6.03	5.90
one cycle ^c	17	6.78	6.37
two cycles ^c	17	7.40	6.59

^a4-Nitrobenzenediazonium concentration was 1 mM for modification in CH_3CN , 0.1 M nBu_4NPF_6 . ^bFixed potential was applied for 30 s. ^cCyclic voltammograms were recorded between 0.6 and -0.5 V at 50 mV/s.

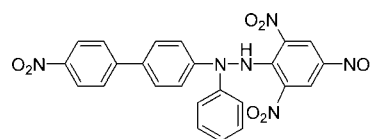
potentials: -0.21 and 0.06 V, corresponding to the two reduction peaks of the diazonium. Without DPPH, the grafting occurs in both cases, and the surface coverage appears correlated to the fixed potential, as previously reported in the literature for several aryldiazoniums.⁴ When DPPH is added, the coverage strongly decreases and reaches a quasi-constant value, around 5.8×10^{-10} mol·cm⁻². These experiments confirm the efficiency of the polymerization control by the DPPH, independently of the chosen potential (before and after the DPPH reduction peak). Electrografting was also carried out using cyclic voltammetry (one or two cycles). From a high surface coverage (17×10^{-10} mol·cm⁻²), similar to the one calculated for the modification at -0.5 V, the nitrophenyl group surface concentration falls to 6.5×10^{-10} mol·cm⁻² after DPPH addition.

Those results demonstrate that the grafting conditions have almost no influence on the Ar-NO₂ surface concentration

obtained with an excess of scavenger, which corresponds to a monolayer equivalent. This noteworthy result can be explained if we consider the coupling of the electrogenerated aryl radical with the surface much faster than the attack of a grafted phenyl. Considering the aryl radical/DPPH coupling is more efficient than the aryl attack, it becomes possible to avoid polymerization reactions without interfering with the grafting.

Confirmation of the nitrophenyl radical capture was obtained by electrolysis at the grafting potential (-0.5 V) in the presence of 1.9 mM 4-nitrobenzenediazonium and 3.8 mM DPPH using a 8 cm² electrode. Three milligrams of the coupling product was isolated and identified as 2-[4-(4-nitro)phenyl]-2-phenyl-1-picrylhydrazine (Scheme 1) (see the Supporting Information,

Scheme 1. Structure of 2-[4-(4-Nitro)phenyl]-2-phenyl-1-picrylhydrazine



Figures S5–S7 for characterization data). The scavenging mechanism is still under investigation but seems to proceed via a radical attack on one of the positively polarized diphenylamino end of DPPH, as already evidenced for phenol¹⁷ and NO₂¹⁸ radicals.

CONCLUSION

This work proposes a new approach for controlling the growth of a layer electrografted via the diazonium reduction method. We show that it is possible to considerably lower the amount of attached organic species by the use of a radical scavenger in solution. Moreover, it seems to be possible to easily obtain a monolayer when the radical scavenger is introduced in excess. To obtain such control, the electrogenerated aryl radicals are supposed to undergo coupling according to the following order: surface \gg DPPH > grafted phenyl. The very high reproducibility of electrode modifications (i.e., voltammetric peak shape, surface coverage, and RCT measurements) prepared in the presence of radical scavenger opens the way for the preparation of well-controlled materials via diazonium

chemistry. Furthermore, this approach does not suffer from the synthetic limitations encountered when hindered structures must be built, and thus could be generalized. Preliminary work using 4-bromobenzenediazonium was achieved and confirms the efficiency of radical control independently of the diazonium substitution.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

CV recorded in KOH on modified electrodes with various DPPH concentrations (Figure S1), CV recorded in the presence of DPPH on GC electrode (Figure S2), CV recorded in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on modified electrodes (Figure S3), Nyquist representations from modified electrodes (Figure S4), MALDI spectrum of the coupling product (Figure S5), ^1H NMR spectrum of the coupling product (Figure S6), and ^{13}C NMR spectrum of the coupling product (Figure S7). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tony.breton@univ-angers.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS France), the “Agence Nationale de la Recherche” (ANR France), and the “Région des Pays de la Loire” (France).

■ REFERENCES

- (1) Pinson, J.; Bélanger, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995–4048.
- (2) Adenier, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2021–2029.
- (3) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201–207.
- (4) Baranton, S.; Bélanger, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401–24410.
- (5) Pinson, J.; Podvorica, F. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- (6) Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. *Langmuir* **2001**, *17*, 5947–5951.
- (7) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038–5045.
- (8) (a) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Cherouvrier, G.; Cortes, R. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550*, 161–174. (b) Uetsuka, H.; Shin, D.; Tokuda, N.; Saeki, K.; Nebel, C. E. *Langmuir* **2007**, *23*, 3466–3472. (c) Ghilane, J.; Martin, P.; Fontaine, O.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1060–1063. (d) Fontaine, O.; Ghilane, J.; Martin, P.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J.-C. *Langmuir* **2010**, *26*, 18542–18549.
- (9) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.
- (10) (a) Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1888. (b) Peng, Z.; Holm, A. H.; Nielsen, L. T.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6068. (c) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041. (d) Malmos, K.; Dong, M.; Pillai, S.; Kingshott, P.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4928–4936.
- (11) (a) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. *Langmuir* **2012**, *28*, 11767–11778. (b) Cui, B.; Gu, J.-Y.; Chen, T.; Yan, H.-J.; Wang, D.; Wan, L.-J. *Langmuir* **2013**, *29*, 2955–2960.
- (12) (a) Ortiz, B.; Saby, C.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *455*, 75–81. (b) Adenier, A.; Cabat-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-Ul, C.

- Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491–501. (c) Baranton, S.; Bélanger, D. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6961–6967. (d) Jayasundara, D. R.; Cullen, R. J.; Soldi, L.; Colavita, P. E. *Langmuir* **2011**, *27*, 13029–13036. (e) Kullapere, M.; Marandi, M.; Matisen, L.; Mirkhalaf, F.; Carvalho, A. E.; Maia, G.; Sammelseg, V.; Tammeveski, K. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 569–578. (f) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884. (g) Richard, W.; Evrard, D.; Gros, P. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *685*, 109–115. (h) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805–6813. (i) Khoshroo, M.; Rostami, A. A. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *647*, 117–122.
- (13) Breton, T.; Bélanger, D. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711–8718.
- (14) Kuo, T.-C.; McCreery, R. L.; Swain, G. M. *Electrochem. Solid State Lett.* **1999**, *2*, 288–290.
- (15) Yu, S. S. C.; Tan, E. S. Q.; Jane, R. T.; Downard, A. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 11074–11082.
- (16) (a) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8791–8798. (b) Ceccato, M.; Nielsen, L. T.; Iruthayaraj, J.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *Langmuir* **2010**, *26*, 10812–10821.
- (17) Weil, J. A.; Sane, K. V.; Kinkade, J. M. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 710–712.
- (18) Hristea, E. N.; Covaci-Cimpeanu, I. C.; Ionita, G.; Ionita, P.; Draghici, C.; Caproiu, M. T.; Hillebrand, M.; Constantinescu, T.; Balaban, A. T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 626–634.

PUBLICATION N°2

Spontaneous grafting of nitrophenyl groups on carbon: effect of radical scavenger on organic layer formation

Thibaud Menanteau, Eric Levillain, et Tony Breton*

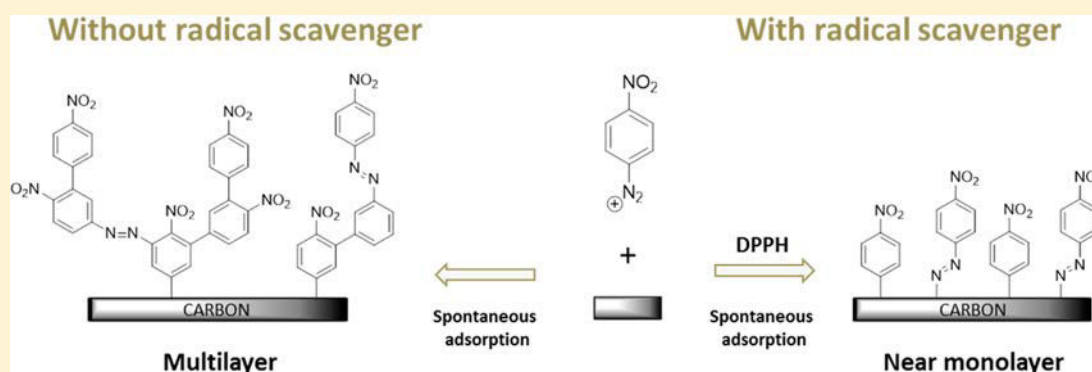
Langmuir **2014**,30 (26), 7913-7918

Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon: Effect of Radical Scavenger on Organic Layer Formation

Thibaud Menanteau, Eric Levillain, and Tony Breton*

MOLTECH-Anjou, Université d'Angers – UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France

S Supporting Information



ABSTRACT: The effect of a radical scavenger (DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) on the spontaneous covalent grafting of nitrophenyl functionalities on a vitreous carbon substrate using the 4-nitrobenzene diazonium cation has been studied by electrochemical measurements and X-ray photoelectron spectroscopy. The addition of micromolar concentrations of DPPH to the diazonium solution efficiently limits the multilayer formation and leads to monolayer surface coverage. Control of polyaryl layer formation via the capture of the reactive nitrophenyl radical was also found to increase the proportion of nitrophenyl groups grafted to the surface via azo bridges. This work validates the recently reported strategy using a radical scavenger to prevent the formation of a polyaryl layer without interfering with direct surface grafting.

INTRODUCTION

Modification methods applied to carbon surfaces without electrochemical induction and without the generation of the oxygenated function by chemical or electrochemical pretreatment have been reported in the past decade.^{1–3} Among the different methodologies used, the spontaneous reduction of aryl diazonium cations is one of the most detailed methods for modifying carbon substrates with organic entities because of its simplicity and efficiency.⁴ Grafting via diazonium chemistry is easy to implement and generates strong adsorbate–substrate bonds, especially on carbon surfaces.⁵ Since the pioneering work of Bahr and Tour on carbon nanotubes,^{6,7} this methodology has been extended to various metals^{8–10} and provides robust and densely packed organic layers.¹¹ The driving force of the spontaneous grafting process comes from the redox properties of both the substrate and the diazonium salt. A low standard potential of the substrate and a high reduction potential of the diazonium salt favor the grafting process by facilitating the diazonium reduction prior to the coupling reaction with the surface.¹² Depending on the substrate and diazonium substitution, the grafting process can lead to a quasi-monolayer^{13,14} but can also reach a thickness of over 50 nm due to the polymerization of aryl moieties.¹⁵ As a consequence, the structure of the layers is generally poorly defined and does not allow us to establish clear structure/

property relationships. Control of the layer thickness can be achieved by careful control of the experimental conditions (temperature, diazonium concentration, and dipping time), but it strongly depends on the substrate/diazonium couple and remains challenging.¹⁶ We recently reported the possibility of using a radical scavenger (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH) to prevent the formation of a polyaryl layer without interfering with the direct surface grafting of 4-nitrobenzenediazonium salt under electroassisted conditions.¹⁷ It was shown that the surface coverage of nitrophenyl moieties depends on the scavenger amount and reaches, at a high concentration of DPPH, a minimum and steady-state value, corresponding to a monolayer of surface coverage. Herein, we propose to investigate the effect of a radical scavenger on the spontaneous modification of carbon. In order to quantify the effect on the grafting yield, glassy carbon electrodes were modified in the presence of 4-nitrobenzenediazonium salt (NBD) by varying the DPPH concentration. Functionalized surfaces were characterized by cyclic voltammetry (CV), impedance spectroscopy, and XPS analysis.

Received: April 14, 2014

Revised: June 12, 2014

Published: June 16, 2014

EXPERIMENTAL SECTION

4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl were used as received from Aldrich. Glassy carbon electrodes were obtained from Bioanalytical Systems Inc. (model MF-2012, diameter 3 mm). All potentials were reported versus a Ag/AgCl (sat. KCl) reference electrode in an aqueous medium and Ag/AgNO₃ (10 mM) in an organic medium. The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler 1 and 0.05 μm alumina slurry. After each polishing step, the electrode was washed with Nanopure water (18.2 MΩ cm) by sonication. Prior to and after each derivatization, the electrode was sonicated in acetonitrile for 1 min. Modified electrodes were prepared by dipping a glassy carbon electrode (BAS) in deaerated acetonitrile containing the diazonium salt (2 or 20 mM). A potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-Logic) monitored by ECLab software was used for the electrochemical experiments. EIS measurements were performed at open circuit potential in 5 mM Fe(CN)₆^{3−}/Fe(CN)₆^{4−}, 0.1 M KCl. The frequency range was 1 MHz to 2 Hz using a 20 mV sine wave amplitude. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data have been collected using a Kratos Axis Ultra spectrometer. The X-ray source is monochromated Al Kα working at 1486.6 eV. Spectra were accumulated at a take-off angle of 90° using a spot size of 0.7 × 0.3 mm² at a pressure of less than 10^{−8} mbar. High-resolution scans (N 1s, C 1s, and O 1s) were carried out with a 0.1 eV step size and a 20 eV pass energy. All spectra were calibrated by taking C 1s as a reference binding energy of 284.5 eV (graphite carbon component of the vitreous carbon substrates), without an internal standard. XPS spectra were analyzed with curve-fitting program CASA XPS and involved background subtraction using a Shirley function and a subsequent pseudo-Voigt function mixing Gaussian–Lorentzian functions. Atomic ratios of the surfaces were calculated by the normal area divided by the number of scans and the element sensitivity factor. For the elements considered, the sensitivity factors are O 1s 2.93, N 1s 1.78, and C 1s 1.00.

RESULTS AND DISCUSSION

To assess the reactivity of NBD on vitreous carbon substrates, its spontaneous grafting was carried out by immersion in an acetonitrile solution containing 20 mM NBD for 10 s to 60 min. The surface coverage of nitrophenyl groups (calculated from the charge associated with the hydroxyaminophenyl/nitroso redox couple, *vide infra*) depends on the immersion time (Figure 1). At short deposition times, a rapid increase in the surface coverage (i.e., 0.30 × 10^{−10} mol s^{−1} cm^{−2}) is observed, and then a steady-state value is reached at 30 min,

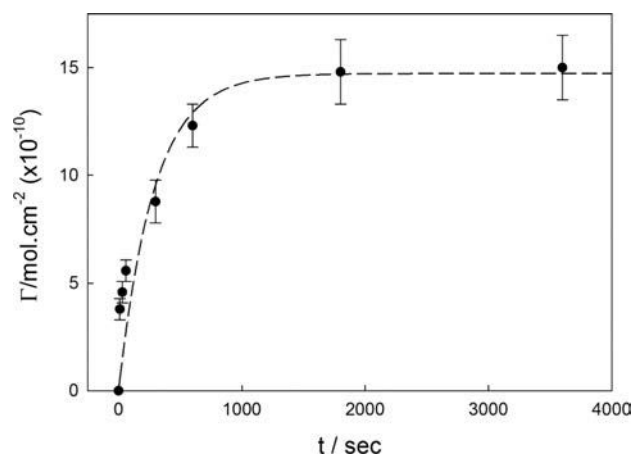


Figure 1. (●) Nitrophenyl surface coverage, calculated from voltammetric data, on a carbon electrode versus immersion time in acetonitrile containing 20 mM NBD. (---) Best fit from an exponential curve, expressed by $\Gamma(t) = \Gamma_{\max}[1 - \exp(-kt)]$.

corresponding to multilayer formation (close to 15×10^{-10} mol cm^{−2}). In the initial stage, the deposition rate is close to that reported by Bélanger and coworkers for the electrografting of aryl diazonium amino derivatives (2 mM)¹⁸ and more recently by our group using 4-nitrophenylbenzenediazonium (1 mM).¹⁷ The global behavior agrees with previously reported work dealing with spontaneous deposition kinetics on vitreous carbon.^{12,19} On amorphous carbon, kinetic studies reported at lower NBD concentration (0.25 to 100 μM) show similar trends with lower grafting rates.^{20,21} It is important to note that the steady-state value does not necessarily correspond to a grafting limit as it reflects only the surface concentration of the electroactive nitrophenyl group fraction. It has been demonstrated that the generation of a nitrophenyl multilayer results in a compact structure which can include a variable fraction of electroinactive groups depending on its thickness^{22,23} and that very slow continuous grafting can occur over 10 h on glassy carbon.¹⁹ Considering the rapid self-limitation of the spontaneous grafting by charge transfer and the fact that secondary grafting processes are extremely slow, an immersion time of 1 h was fixed to provide a quasi-maximum surface coverage and a reproducible quantification of the surface coverage estimated by cyclic voltammetry.

In order to characterize the grafted layer via the response of the electroactive nitrophenyl group, an electrochemical study of the modified carbon, with and without DPPH, was performed in a deaerated KOH 0.1 M solution (Figure 2). During the first

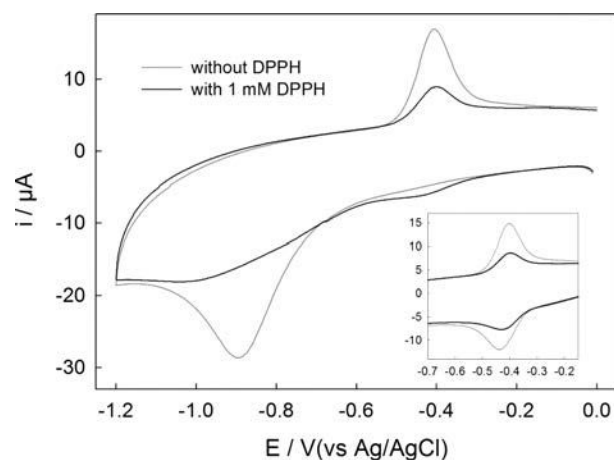


Figure 2. CV (first cycle) recorded in aqueous 0.1 M KOH on a modified GC electrode at 50 mV/s. Grafting was achieved for 1 h in the presence of 20 mM 4-nitrobenzenediazonium without (gray line) and with 1 mM DPPH (black line). Inset: second cycle.

negative scan, the reduction of the Ar-NO₂ group is observed at −0.83 V, and the two-electron reoxidation of Ar-NHOH to Ar-NO is observed at −0.4 V during the reversed scan. For a modified surface in the presence of a radical trap, a small reduction peak persists at −0.42 V despite the strong deaeration of the cell. This peak is assigned to the presence of a small O₂ concentration as evidenced by the blank experiments presented in Figure S1 of the Supporting Information. As this peak intensity was found to be inversely proportional to the grafted nitrophenyl quantity, we assume that weak oxygen reduction can occur for a slightly passivated electrode and that this phenomenon cannot be observed when a thicker layer is deposited.

As previously observed for the quantification of electrografted nitrophenyl groups,¹⁷ the ratio between the integrated charges of the Ar-NO₂ reduction peak and the Ar-NHOH reoxidation peak was close to 2 under alkaline conditions and was independent of the DPPH concentration. (See the Supporting Information for the CVs, Figure S2.) This feature suggests that the electroreduction of the nitro group stopped at the Ar-NHOH stage, allowing a reoxidation of the totality of the grafted species during the positive potential scan. The surface coverage of electroresponsive Ar-NO₂ groups can be calculated from the reversible Ar-NHOH/Ar-NO electrochemical system during the second cycle (Figure 2, inset).

As expected, the surface coverage is DPPH-dependent: a value of 15.5×10^{-10} mol cm⁻², corresponding to a few Ar-NO₂ layers,²³ and a value consistent with a near monolayer,²⁴ 6×10^{-10} mol cm⁻², are estimated without and with 5% DPPH (i.e., 1 mM), respectively. In addition, the separation of peak potentials of the Ar-NHOH/Ar-NO couple moves from 35 to 19 mV, suggesting a decrease in the electroactive layer thickness when the modification is achieved in the presence of DPPH.

The surface coverage, estimated via Ar-NHOH/Ar-NO voltammetric responses, varies according to the DPPH concentration (Figure 4 (left)). At low concentration (<0.1 mM), a rapid decrease in surface coverage, from 15×10^{-10} to 7×10^{-10} mol cm⁻², is observed. Beyond this concentration, the coverage reaches a quasi-stable value of 6×10^{-10} mol cm⁻², which is close to a nitrophenyl monolayer equivalent. (Experiments done with DPPH concentrations of up to 20 mM did not lower this value.) Inset data evidence a strong effect on the surface coverage for very low radical concentrations. Indeed, a 2-fold decrease can be observed for 10 μM DPPH (i.e., 5×10^{-5} diazonium equivalent). This behavior demonstrates the impact of the radical scavenger on the spontaneous grafting process, but as reported for electrochemically induced grafting,¹⁷ coupling between the surface and the nitrophenyl groups occurs, even for a high DPPH concentration. This result was unexpected because, without a sustainable radical production via a potential induction, the grafting efficiency was supposed to fall drastically in the presence of such a DPPH concentration. This point will be discussed in light of the XPS results.

To obtain information on the charge-transfer resistance (R_{CT}) of the deposited layer, impedance spectroscopy measurements were achieved in the presence of Fe(CN)₆^{3-/4-}. Figure 3 represents the Nyquist plot of a carbon electrode before and after modification with NBD in the presence of various amounts of DPPH. The plot is characterized by a semicircle at high frequency related to an RC equivalent circuit which corresponds to the combination of the charge-transfer resistance with the double-layer capacitance of the electrode and a low-frequency Warburg line at an angle of 45° representing the diffusion process on the surface of the electrode. With increasing DPPH concentration, the charge-transfer resistance decreased. For the lowest concentrations, the Warburg line was not clearly defined due to the blocking behavior of the layer.

Figure 4 (right) shows the R_{CT} variation (obtained by fitting the Nyquist plot by the equivalent circuit presented in the Supporting Information, Figure S3) for increasing concentrations of DPPH in the diazonium solution. The curve shape is very similar to the surface coverage shape. As previously reported for spontaneous grafting under similar conditions,¹² the electronic transfer was lowered for modified carbon surfaces

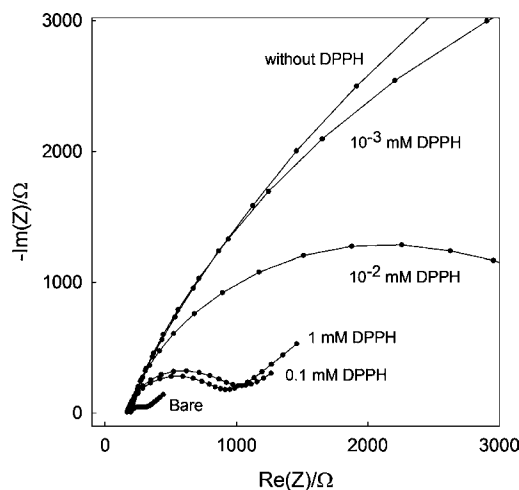


Figure 3. Nyquist plot of a modified carbon electrode in a 20 mM NBD solution as a function of the DPPH concentration. EIS measurements were performed in 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-}, 0.1 M KCl.

without DPPH (see the corresponding voltammetric data in Supporting Information, Figure S4). A decrease in the R_{CT} (from 16 to 1 KΩ) was observed for increasing concentration of the radical scavenger (Figure 4, inset data). Over 100 μM DPPH, R_{CT} reaches a stable value of around 700 Ω (150 Ω for a bare electrode). The stabilization at a low R_{CT} value for the highest concentrations is consistent with the existence of a very thin layer. These results suggest that the polymerization can be controlled and stopped but that the direct grafting process cannot be suppressed.

Complementary experiments were achieved with a 2 mM NBD concentration in order to evaluate the impact of absolute concentrations of NBD and DPPH on the layer growth and study the possibility to obtain submonolayer surface coverage. As expected and previously reported for several diazonium salts,¹⁶ the surface coverage decreases with decreasing NBD concentration (i.e., 12×10^{-10} mol cm⁻²) without DPPH. Figure 4 shows the evolution of the surface coverage and the charge-transfer resistance for surfaces modified in the presence of various DPPH concentrations. The two curves are very similar to those plotted when a 20 mM NBD concentration was used. However, two important results arise from those measurements. First, the limiting effect of the DPPH on the surface coverage appears to be dependent only on the DPPH/NBD ratio, not on the absolute DPPH concentration. Indeed, a comparative examination of the data recorded at very low DPPH concentration for grafting achieved at 2 and 20 mM NBD shows that similar surface coverages can be obtained when identical DPPH/NBD ratios are used. For example, a surface coverage of 9.5×10^{-10} mol cm⁻² can be obtained from a 20 mM NBD/10 μM DPPH ratio or from a 2 mM NBD/1 μM DPPH ratio. Second, the steady-state value observed on the $\Gamma = f([DPPH])$ curve is similar for both NBD concentrations (around 5.8×10^{-10} mol cm⁻²). This result reinforces the idea that direct surface grafting cannot be suppressed using DPPH because of the high reactivity of aryl radicals located at the surface–solution interface.

X-ray photoelectron spectroscopy measurements were also achieved to investigate the difference in the chemical nature of the layer generated with and without a radical scavenger. C 1s, O 1s, and N 1s signals were closely examined and the relative concentration of each element was determined by integration

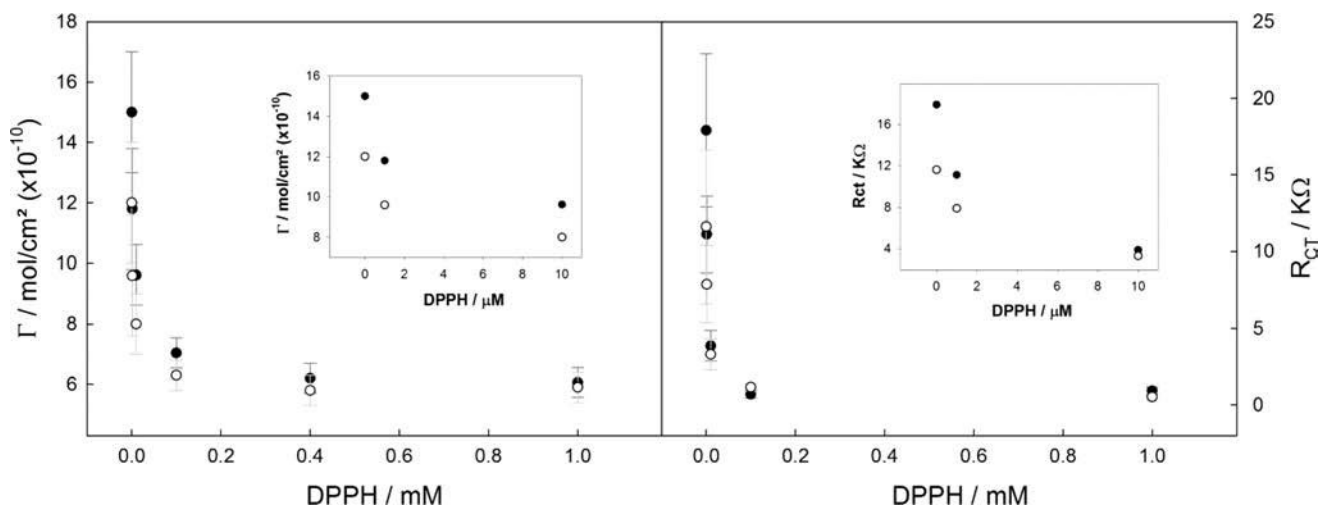


Figure 4. (Left) Nitrophenyl surface coverage on a modified carbon electrode as a function of the DPPH concentration for 20 mM NBD (●) and 2 mM NBD (○). (Right) Charge-transfer resistance calculated from EIS measurement in 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0.1 M KCl for 20 mM NBD (●) and 2 mM NBD (○). EIS measurements were performed before nitrophenyl electroreduction in KOH. Error bars represent standard deviations from three measurements prepared using three different deposition solutions. (Inset) Enlarged image of low DPPH concentrations.

of all of the components of the signals (Table 1). A N/C atomic ratio of 0.05 was calculated for the modified surface with

Table 1. Atomic Composition of the Glassy Carbon Surface Modified by the Spontaneous Reduction of 4-Nitrobenzenediazonium Salt

grafting conditions	C 1s ^a	O 1s ^a	N 1s 406 ^a	N 1s 400–406 ^a	N/C ^b
bare	91.2	9.4		0.4	0.004
NBD 20 mM	85.2	10.5	3.1	4.3	0.050
NBD (20 mM) + DPPH (1 mM)	92.0	5.5	1.2	2.5	0.027

^aC 1s corresponds to the peak at 284.5 eV, O 1s corresponds to the peak at 532.5 eV, N 1s 406 corresponds to the peak attributed to nitro groups (406 eV), and N 1s 400–406 corresponds to the sum of the peaks attributed to nitro group for an N-reduced species. ^bN/C: ratio of the intensity of N 1s 400–406 over that of the C 1s peak.

20 mM NBD, in accordance with previous results obtained for electrochemical functionalization on carbon.²⁵ When DPPH is added to the deposition solution, the N/C ratio is divided by 2, confirming the decrease in the attached material on the surface as evidenced by electrochemical techniques.

N 1s spectra were fitted by combinations of pseudo-Voigt peaks with a full width at high maximum (fwhm) constrained between 1.4 and 1.6 eV in accordance with the pass energy used during analysis. Figure 5 shows N 1s core-level spectra for a bare vitreous carbon surface, a spontaneously functionalized surface with 20 mM NBD for 1 h, and a spontaneously functionalized surface under the same conditions in the presence of 1 mM DPPH. The spectrum profile of the modified surface is close to those reported in the literature for nitro-functionalized surfaces,²⁶ showing two principal regions around 406 and 400 eV. Our spectra can be well fitted with two main peaks at 406 and 400 eV and two smaller peaks at 401.3 and 407.2 eV. The major peaks are assigned to the nitro group and reduced N species, respectively.²⁷ With respect to the peak at 407 eV, although several studies mentioned its presence in nitro-modified surfaces,^{28,29} no clear explanation has been proposed until now. The peak localized at 401.3 eV is classically assigned to partially reduced nitro groups (into hydroxylamines

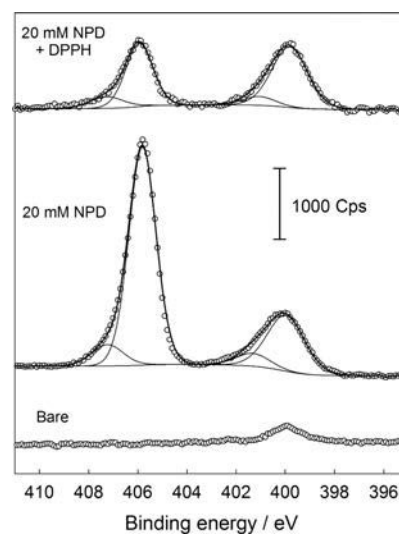


Figure 5. XPS N 1s core-level spectra of unmodified GC (bare), modified GC with 20 mM NBD for 1 h, and modified GC with 20 mM NPD and 1 mM DPPH for 1 h.

or nitroso species) when the modification is carried out with electrochemical induction.²⁷ In our case, a reduction process of the nitro groups is hardly conceivable without an electrochemical driving force, and no reliable hypothesis can be proposed to attribute this peak to a chemical function. To investigate whether a significant reduction of NO_2 groups (into N reduced species) occurs during measurements due to X-ray beam exposure,⁴ each sample was analyzed at two different positions at low resolution (3 scans at 20 s/scan) and high resolution (20 scans at 120 s/scan), resulting in respective time exposures of 1 and 40 min. The unchanged N 1s(406)/N 1s(400) ratio suggests that the peak observed close to 400 eV cannot arise from the reduction of nitro groups into amine during XPS measurements.

Considering the absence of any reduction possibility of the nitro groups, we attribute the peak localized at 400 eV to the presence of azo bridges in the layer, coming from the attack of nonreduced diazonium species on the surface (direct grafting)

or on already attached nitrophenyl entities (polyaryl layer formation).^{30–32} (From the N 1s 406/N 1s 400 ratio (i.e., 2.6, without DPPH), it can be calculated that 20% of nitro groups are bonded by $-N=N-$ links. This ratio is consistent with previous studies, even if variations can be observed depending on the immersion time and the carbon surface state.²⁷ For the surface modified with 1 mM DPPH, the profile of the N 1s region drastically differs: the N 1s 406/N 1s 400 ratio is lowered to a value close to 1. Such observation indicates that the proportion of nitrophenyl groups bonded via azo bridges is higher for the layer formed in the presence of DPPH. Actually, the N 1s 406/N 1s 400 ratio was found to be equal to 0.91, corresponding to 55% of nitrophenyl groups grafted by $-N=N-$ bonds. On the assumption of the two-step process proposed by Strano and coworkers (i.e., physical adsorption of stabilized diazenyl species followed by nitrogen elimination),³³ the increase in the azo bridge proportion could be due to the very low molecular coverage, as evidenced by Colavita and coworkers for short deposition time.^{20,34} But the high concentration of azo links could also indicate a change in the chemical adsorption mechanism involved in the use of radical scavengers. Two main mechanisms were proposed to account for the presence of those azo bridges evidenced by IR, XPS, and TOF-SIMS at the interface and inside the layers, respectively. The first, proposed by Bélanger and coworkers, involves classical azo coupling between the electrophilic diazonium cation and activated aromatic moieties of the surface (Scheme 1A).^{31,35} The second one, proposed by Pinson and coworkers,

the major pathway, is not excluded and must be investigated further.

In light of the results, the limitation of the surface coverage using DPPH could be interpreted as a consequence of the combination of two factors. First, the radical polymerization mechanism seems to be blocked. Even if the radical scavenger does not inhibit the direct grafting of radicals that are produced at the surface–solution interface, experimental results indicate that the presence of DPPH prevents all couplings further from the surface. Second, the direct cationic coupling of diazonium without dediazonation (azo coupling) onto already-grafted nitrophenyl groups should be greatly unfavorable because of the strong deactivation induced by the NO_2 function on the ortho position of the aromatic ring. These two concomitant phenomena probably underlie the efficient limiting process described here.

CONCLUSIONS

Control of the layer growth using a radical scavenger (i.e., DPPH) can be extended to the spontaneous modification of carbon by diazonium cations. We showed that the number of attached organic species can be drastically lowered by the use of DPPH in solution. Control of the polymerization is efficient for very low scavenger concentration and allows us to obtain near monolayers from up to 0.005 equiv of DPPH. It has been found that the use of large DPPH quantities cannot suppress the grafting and invariably leads to surface coverage close to being monolayer equivalent. XPS investigations confirm the radical control of the layer growth and reveal that the proportion of directly grafted groups on the surface is lowered in favor of groups bonded via azo bridges when DPPH is used. In light of the results, we suggest that the grafting mechanism via electrophilic attack of diazonium on the surface (without dediazonation) could compensate for the suppression of the radical coupling resulting from the radical scavenger use. The absence of polymerization via this electrophilic mechanism could be explained by the strong deactivation of the phenyl rings induced by nitro groups. Further work will be dedicated to the impact of the diazonium substituent on the multilayer growth by azo coupling.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

CV recorded in KOH on a bare carbon electrode without and with nitrogen sparging. CV recorded in KOH on modified electrodes with 20 mM 4-nitrobenzene diazonium and various DPPH concentrations. Equivalent circuit used for the modeling of the organic layer. CV recorded in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on modified electrodes with 20 mM 4-nitrobenzene diazonium and various DPPH concentrations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tony.breton@univ-angers.fr

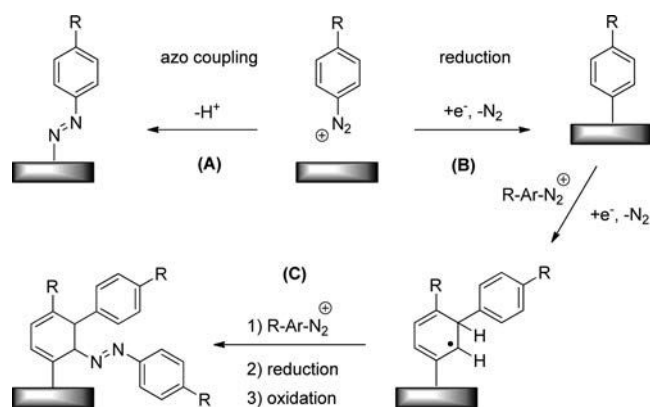
Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS France), the Agence Nationale

Scheme 1. Pathways Proposed by Bélanger and Coworkers (A) and by Pinson and Coworkers (C) as Respectively Presented in References 31 and 30 To Explain the Presence of Azo Bridges in the Organic Layer^a



^aPathway (B) corresponds to the radical mechanism for the grafting.

is radical and involves the addition of a diazonium cation to a cyclohexyl radical previously formed by the first addition of a cyclohexyl radical to a grafted phenyl ring (Scheme 1C).³⁰

In the case of carbon derivatization, XPS analysis does not allow us to differentiate azo bridges located at the film–substrate interface from those inside the layer, as recently proposed by Palacin and coworkers for gold functionalization.³⁶ However, in the presence of DPPH, the limitation of the layer growth to a quasi-monolayer agrees with the existence of a large proportion of nitro groups adsorbed via azo bonds on the surface. The possibility of a competition between the direct grafting of NBD without dediazonation (Scheme 1A) and the radical mechanism (Scheme 1B), classically considered to be

de la Recherche (ANR France), and the Région des Pays de la Loire (France).

REFERENCES

- (1) Barrière, F.; Downard, A. J. Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1231–1244.
- (2) Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N. Spontaneous Attachment of Amines to Carbon and Metallic Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19521–19529.
- (3) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- (4) Adenier, A.; Cabot-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UL, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491–501.
- (5) Belanger, D.; Pinson, J. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995–4048.
- (6) Bahr, J. L.; Tour, J. M. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using In Situ Generated Diazonium Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823–3824.
- (7) Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, *301*, 1519–1522.
- (8) Combellas, C.; Delamar, M.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3968–3975.
- (9) Lehr, J.; Williamson, B. E.; Flavel, B. S.; Downard, A. J. Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. *Langmuir* **2009**, *25*, 13503–13509.
- (10) Chamoulaud, G.; Bélanger, D. Spontaneous Derivatization of a Copper Electrode with in Situ Generated Diazonium Cations in Aprotic and Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7501–7507.
- (11) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201–207.
- (12) Adenier, A.; Barré, N.; Cabot-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UL, C. Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4801–4812.
- (13) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.
- (14) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.
- (15) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038–5045.
- (16) Abiman, P.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. A mechanistic investigation into the covalent chemical derivatisation of graphite and glassy carbon surfaces using aryldiazonium salts. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 433–439.
- (17) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2905–2909.
- (18) Breton, T.; Bélanger, D. Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711–8718.
- (19) Lehr, J.; Williamson, B. E.; Downard, A. J. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups to Planar Glassy Carbon Substrates: Evidence for Two Mechanisms. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6629–6634.
- (20) Cullen, R. J.; Jayasundara, D. R.; Soldi, L.; Cheng, J. J.; Dufauré, G.; Colavita, P. E. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Amorphous Carbon Thin Films: A Structure–Reactivity Investigation. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1031–1040.
- (21) Jayasundara, D. R.; Cullen, R. J.; Colavita, P. E. In Situ and Real Time Characterization of Spontaneous Grafting of Aryldiazonium Salts at Carbon Surfaces. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1144–1152.
- (22) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Multilayer Nitroazobenzene Films Covalently Attached to Carbon. An AFM and Electrochemical Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8791–8798.
- (23) Ceccato, M.; Nielsen, L. T.; Iruthayaraj, J.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Nitrophenyl Groups in Diazonium-Generated Multilayered Films: Which are Electrochemically Responsive? *Langmuir* **2010**, *26*, 10812–10821.
- (24) Kuo, T. C.; McCreery, R. L.; Swain, G. M. Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 288–290.
- (25) Baranton, S.; Bélanger, D. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401–24410.
- (26) Gui, A. L.; Liu, G.; Chockalingam, M.; Le Saux, G.; Luais, E.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. A Comparative Study of Electrochemical Reduction of 4-Nitrophenyl Covalently Grafted on Gold and Carbon. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1824–1830.
- (27) Ortiz, B.; Saby, C.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *455*, 75–81.
- (28) Moon, J. H.; Kim, J. H.; Kim, K.-j.; Kang, T.-H.; Kim, B.; Kim, C.-H.; Hahn, J. H.; Park, J. W. Absolute Surface Density of the Amine Group of the Aminosilylated Thin Layers: Ultraviolet–Visible Spectroscopy, Second Harmonic Generation, and Synchrotron-Radiation Photoelectron Spectroscopy Study. *Langmuir* **1997**, *13*, 4305–4310.
- (29) Yu, S. S. C.; Tan, E. S. Q.; Jane, R. T.; Downard, A. J. An Electrochemical and XPS Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 11074–11082.
- (30) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.
- (31) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805–6813.
- (32) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond during the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2119–2127.
- (33) Usrey, M. L.; Lippmann, E. S.; Strano, M. S. Evidence for a Two-Step Mechanism in Electronically Selective Single-Walled Carbon Nanotube Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16129–16135.
- (34) Jayasundara, D. R.; Cullen, R. J.; Soldi, L.; Colavita, P. E. In Situ Studies of the Adsorption Kinetics of 4-Nitrobenzenediazonium Salt on Gold. *Langmuir* **2011**, *27*, 13029–13036.
- (35) Toupin, M.; Bélanger, D. Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5394–5401.
- (36) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28*, 11767–11778.

PUBLICATION N°3

Evidence of monolayer formation via diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring

Thibaud Menanteau, Eric Levillain, Alison J. Downard et Tony Breton*

Physical Chemistry Chemical Physics **2015**, 17 (26), 13137-13142



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 13137

Evidence of monolayer formation *via* diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring†

T. Menanteau,^a E. Levillain,^a A. J. Downard^b and T. Breton^{*a}

This paper analyzes the impact of the use of a radical scavenger on organic films generated by aryldiazonium electrografting in terms of thickness, morphology and chemical composition. Glassy carbon (GC) and pyrolyzed photoresist films (PPFs) were modified by electrochemical reduction of 4-nitrobenzenediazonium salt in the presence of various amounts of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). The thicknesses of the organic films have been measured by atomic force microscopy (AFM) and the lower threshold values confirm that it is possible to reach a monolayer by radical trapping. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) highlights a decrease in the proportion of nitrophenyl groups grafted *via* azo bridges as the DPPH concentration decreases and the film thickness increases. A correlation of electrochemical, XPS and AFM data confirms that not all nitrophenyl groups are electroactive in films greater than 2 nm thick.

Received 10th March 2015,
Accepted 8th April 2015

DOI: 10.1039/c5cp01401h

www.rsc.org/pccp

1. Introduction

Aryldiazonium salt chemistry is now being well exploited to modify the surface of various substrates including metals, carbon, semi-conductors and non-conductive materials.^{1–3} The key step of the process rests on the production, by reduction of the diazonium cation, of highly reactive radical moieties at the substrate/solution interface.⁴ The subsequent anchoring of the radical leads to the formation of robust organic nanofilms that can be of interest in the field of nanoelectronics,⁵ energy storage,^{6,7} spin labelled surfaces,^{8,9} and sensors.^{10,11} The high reactivity of radical intermediates generated during the process is a strength of the method, but also its weakness. Hence, depending on the substituent borne by the benzenediazonium ion, the grafting usually leads to the disordered polymerization of aromatics,^{2,12} incompatible with the development of the controlled and

well-defined nanostructures needed for applications in nanochemistry and nanotechnologies.

An efficient limitation of the layer growth by careful control of the consumed charge remaining complex,^{13,14} several strategies have been developed to avoid radical attacks on the already grafted aryl species. The use of ionic liquids to minimize the diffusion of the diazonium salt and control the production of radicals is a promising and versatile strategy.^{15–17} One of the most efficient approaches to ensure a strict control of the layer growth consists in the use of diazonium cations bearing a bulky substituent.^{18–20} This method has been demonstrated using sterically hindered protecting groups to generate monolayer or near monolayer platforms dedicated to post-functionalization.^{18,20,21} Our group has recently reported a different approach using a radical scavenger to trap reactive species produced in excess, thereby preventing the formation of polyaryl structures.^{22,23} It was shown that the electrochemically-determined surface coverage of grafted aryl species depends on the scavenger amount and reaches, at high concentration, a minimum and steady state value. This minimum surface coverage was consistent with a monolayer of grafted groups. In this work, organic films generated on carbon surfaces from 4-nitrobenzenediazonium (NBD) ions in the presence of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) were analysed by AFM and XPS. We go further in the analysis of the mode of action of the radical trap by focusing the study on the composition of the grafted layers. In addition, we directly measure the thickness of the grafted layers to confirm the formation of monolayers, and compare film thickness data with electrochemically-determined surface coverages.

^a MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France. E-mail: tony.breton@univ-angers.fr

^b MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, Department of Chemistry, University of Canterbury, Private Bag 4800, Christchurch 8140, New Zealand

† Electronic supplementary information (ESI) available: XPS survey spectra of glassy carbon modified by cyclic voltammetry (2 cycles between 0.5 and –0.6 V at 50 mV s^{–1}) in the presence of 1 mM NBD and increasing concentrations of DPPH in acetonitrile, 0.1 M Bu₄NPF₆ (Fig. S1), the AFM image of a bare glassy carbon sheet used for modification (Fig. S2), CVs recorded at 50 mV s^{–1} on PPF in the presence of 1 mM NBD and increasing concentrations of DPPH in acetonitrile, 0.1 M Bu₄NPF₆ (Fig. S3), and CVs recorded at 50 mV s^{–1} in KOH (0.1 M) on modified PPF in the presence of 1 mM NBD and increasing concentrations of DPPH in acetonitrile, and 0.1 M Bu₄NPF₆ (Fig. S4). See DOI: 10.1039/c5cp01401h

2. Experimental section

2.1. Materials and reagents

4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (Aldrich), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (Aldrich), tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) and acetonitrile (HPLC grade, Carlo Erba) were used as received. GC electrodes were obtained from Bio-analytical Systems Inc. (Model MF-2012; diameter 3 mm).

2.2. Electrochemistry and surface modification

A potentiostat/galvanostat model SP150 (from Bio-Logic) monitored using ECLab software was used for the electrochemical experiments on GC. All potentials were reported *versus* the Ag/AgCl (sat. KCl) reference electrode in aqueous medium and Ag/AgNO₃ (10 mM) in organic medium. The GC electrode surface was cleaned by polishing with Buehler 1 and 0.05 μm alumina slurry. After each polishing step, the electrode was washed with nanopure water (18.2 MΩ cm) by sonication. Prior to each derivatisation, the electrode was sonicated in acetonitrile for 1 minute. Pyrolyzed photoresist film (PPF) preparation and the electrochemical cell used with a PPF have been described previously.¹² All electrochemical measurements on PPF were performed using an Eco Chemie Autolab PGSTAT302 potentiostat/galvanostat. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) for measurements in aqueous solutions and a calomel electrode with 1 M LiCl for non-aqueous solutions. All electrolytic solutions were deaerated by nitrogen bubbling for 15 min before cyclic voltammetry (CV) experiments. Modification of GC and the PPF was achieved using CV at 50 mV s⁻¹ for two cycles between 0.5 and -0.6 V in deaerated acetonitrile containing 0.1 M *n*Bu₄NBF₄ and 1 mM diazonium salt. After each derivatisation, the electrode was sonicated in acetonitrile for 1 minute.

The surface coverage of electroactive nitrophenyl groups was measured by transferring the modified electrode to a deaerated aqueous solution of 0.1 M KOH and recording CVs between 0 and -1.2 V at a scan rate of 50 mV s⁻¹. The charge associated with the hydroxyaminophenyl/nitrosophenyl redox couple was used to estimate the surface coverage of nitrophenyl groups.²⁴

2.3. XPS

XPS data were collected using a Kratos Axis Ultra spectrometer. The X-ray source was monochromated Al Kα working at 1486.6 eV. Spectra were accumulated at a take-off angle of 90°, using a spot size of 0.7 × 0.3 mm² at a pressure of less than 10⁻⁸ mbar. High-resolution scans (N1s, C1s and O1s) were carried out with a step size of 0.1 eV and a pass energy of 20 eV. All spectra were calibrated taking C1s as a reference binding energy of 284.5 eV (the graphitic carbon component of the vitreous carbon substrates), without an internal standard. XPS spectra were analyzed using the curve-fitting program CASA XPS and involved background subtraction using Shirley and a subsequent pseudo-Voigt function mixing Gaussian-Lorentzian functions. Atomic ratios of the surfaces were calculated by dividing the normal area by the number of scans and the element sensitivity factor. For the elements considered, the sensitivity factors are O1s 2.93, N1s 1.78 and C1s 1.00.

2.4. AFM

Film thickness measurements were made on modified PPF working electrodes by depth profiling using an AFM instrument and technique as described previously.¹² A section of the film was removed by scratching with the AFM tip (silicon cantilever, NSC 12 model, Ultrasharp) and the scratch was imaged using the non-contact tapping mode (silicon cantilever NSC 14 model, Ultrasharp).

3. Results and discussion

Glassy carbon electrodes were modified *via* CV in the presence of a millimolar solution of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (NBD) in acetonitrile/*n*Bu₄PF₆ (0.1 M) with increasing DPPH concentrations (Fig. 1). A characteristic reduction behaviour (two peaks at 0.42 and 0.14 V) was observed in the absence of DPPH. The electrode passivation recorded for the second cycle is consistent with the grafting process.

When DPPH is added, its reduction into DPPH⁻ is observed at 0.2 V (superimposed on the diazonium ion reduction) and a weaker passivation is visible in the second cycle. As previously reported for the nitrophenyl tethered carbon, the surface coverage of electroactive nitrophenyl groups can be extracted from the charge associated with the hydroxyaminophenyl/nitrosophenyl redox couple after transfer of the modified electrode to 0.1 M KOH solution.²⁴ Table 1 summarizes the surface coverages, Γ_{NP} , associated with modified GC.

As recently reported by our group, the use of DPPH has a drastic effect on the functionalisation with NBD.^{22,23} The surface

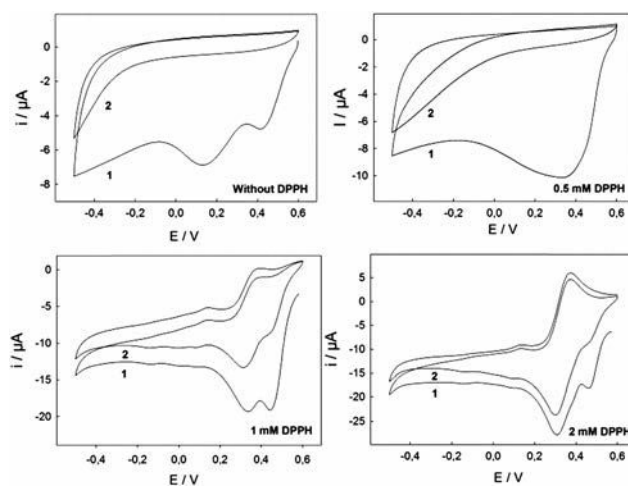


Fig. 1 First and second CV cycles recorded in acetonitrile-0.1 *n*Bu₄NPF₆ containing 1 mM NBD on a GC electrode at 50 mV s⁻¹ without and with increasing DPPH concentrations. The reference was Ag/AgNO₃.

Table 1 Calculated surface coverage from the voltammetric response of nitrophenyl groups for GC modified surfaces with increasing DPPH concentrations

Concentration of DPPH	0 mM	0.5 mM	1 mM	2 mM
Γ_{NP} ($\times 10^{-10}$ mol cm ⁻²)	17.0 ± 2.0	8.8 ± 1.5	6.7 ± 1.5	6.4 ± 1.0

coverage of nitrophenyl groups is lowered for increasing DPPH concentration and reaches a minimum and steady state value of approximately $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. This surface coverage can be compared to values of around 2.5×10^{-10} and $3.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ reported for films of monolayer thickness prepared on a PPF, a much smoother substrate.^{12,25} Considering the larger roughness of GC (*vide infra*), these values agree well. Indeed a comparable difference has previously been reported for a monolayer of porphyrin grafted on both substrates.²⁶

3.1. XPS monitoring

XPS monitoring of GC functionalized surfaces was carried out to determine the composition of the film and investigate the impact of the use of a radical scavenger on the polymerization mode. C1s, O1s and N1s signals were closely examined and the relative concentration of each element was determined by integration of the components of the signals (see the ESI† for survey spectra and atomic concentrations, Fig. S1 and Table S1). No change of the shape of C1s and O1s signals was observed regardless of the DPPH concentration used during deposition. In contrast, the nitrogen signal can provide valuable information since it allows unambiguous identification of the +5 oxidation state of the nitrogen atom in nitrophenyl groups. Fig. 2 shows N1s core level spectra for a bare GC surface and functionalised surfaces in the presence of increasing DPPH amounts.

The spectral profile of the modified surfaces is similar to those reported in the literature for nitrophenyl modified substrates,^{24,27,28} showing two principal peaks at around 406 and 400 eV, respectively, attributed to nitro groups and the reduced N species.²⁶ The peak located at 402.4 eV is classically assigned to the nitrosophenyl²⁹ or hydroxylamine³⁰ functionality coming from the partial reduction of the nitro group during grafting. It can be excluded that this peak comes from the traces of DPPH since the signal corresponding to reduced nitrogen atoms of DPPH is located at 401 eV³¹ and the component at 402.4 eV is present even for modification carried out without DPPH. With respect to the peak at 407 eV, although several studies mention its presence in nitro-modified surfaces, no clear explanation has been proposed.^{30,32}

The intensity of the N1s signal corresponding to nitro groups (N1s406) is DPPH concentration dependent. Evolution of this component is represented in Fig. 3, through the plotting of the [N1s406/C1s] ratio as a function of the DPPH concentration. Following DPPH addition to the deposition solution, a drastic decrease is observed, from 7.4% in the absence of DPPH to a constant value of 2% at $\geq 1 \text{ mM}$ of the radical trap. As expected from the electrochemical surface coverage measurements at GC, XPS shows that the layers grown in the presence of 1 and 2 mM radical trap are the same. The decrease by a factor of 3.7 in the XPS [N1s406/C1s] ratio as the DPPH concentration increases from 0 to 1 or 2 mM can be compared with the decrease by a factor of 2.7 in the concentration of electroactive nitrophenyl groups as the DPPH concentration is similarly varied (Table 1). There is a similar discrepancy, but less marked, when comparing the ratio of electrochemical surface concentrations in the presence of 0.5 mM and 1 mM DPPH (a factor of 1.4) with the XPS [N1s406/C1s] ratios

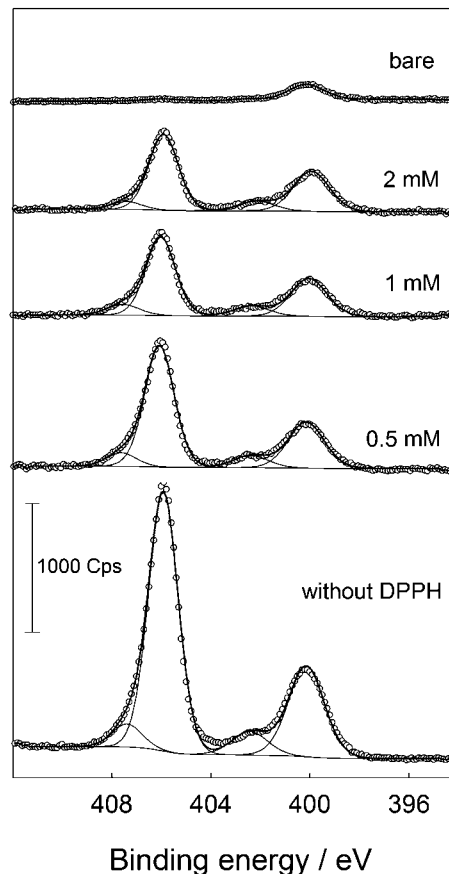


Fig. 2 XPS N1s core-level spectra of unmodified GC (bare), and modified GC with 1 mM NBD in the presence of increasing concentrations of DPPH.

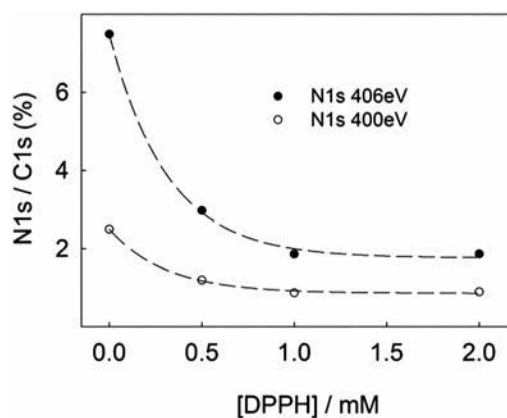


Fig. 3 N1s/C1s atomic ratios of GC modified with 1 mM NBD calculated from XPS as a function of the DPPH concentration in the deposition solution. The dashed lines are a guide for the eye.

for films prepared with the same concentration of the scavenger (a factor of 1.6). The most reasonable explanation for this difference is that the voltammetric technique underestimates the nitrophenyl coverage in thick films prepared with $\leq 0.5 \text{ mM}$ DPPH (*vide infra*). This phenomenon has been noted previously and was attributed to the presence of non-electroactive groups due to limited ion and/or solvent diffusion within the film.^{33,34}

The peak located at 400 eV is assigned to the presence of azo bridges in the film, coming from the attack of non-reduced aryldiazonium ions on the surface (direct grafting) or on already attached nitrophenyl moieties (polyaryl layer growth). Evolution of this component with increasing DPPH concentration (Fig. 3) follows the same trend as that of the N1s406 one but is characterized by a smaller amplitude. When a 1 or 2 mM DPPH concentration is used giving the minimum film coverage, the [N1s406/N1s400] ratio is 2:1. Assuming that there is just a monolayer of nitrophenyl groups on the surface, the azo groups must link the groups to the GC surface. In that case, a [N1s406/N1s400] ratio of 2:1 corresponds to 1 in 4 groups attached through an azo link. For increasing thickness of films, the ratio decreases, indicating that there are relatively few azo links in the bulk of the film although the precise ratio of nitrophenyl groups attached *via* azo groups to those attached through C–C bonds cannot be calculated as it depends on how many links are at the surface (connected to one nitrophenyl group and how many are within the film (connected to two nitrophenyl groups)). The XPS data can be compared with that previously reported by our group on the controlled spontaneous modification of GC with NBD.²³ For modified surfaces without the radical trap, [N1s406/N1s400] ratios are very similar for both modification methods (*i.e.* 17% and 20% of azo groups in the layer for electrochemical and spontaneous grafting, respectively). In contrast, as the radical scavenger was added, the increase in the azo group concentration for decreasing thickness of films was more pronounced for spontaneous modification than for electrochemical modification. Indeed, for monolayers prepared by spontaneous grafting, it was found that 50% of the nitrophenyl groups were attached to the surface *via* azo bridges. The lower proportion found in the current work (*i.e.* 25%) is attributed to the electrochemical induction mode which promotes a sustainable production of aryl radicals and consequently favors direct radical coupling.

The presence of a higher proportion of azo links at the surface compared with that in the bulk can be explained by the reaction of the aryldiazonium ion with the carbon substrate being faster than that with already grafted nitrophenyl groups. The nitro substituent increases the electrophilicity of the aryldiazonium ion,³⁵ but the electron withdrawing nitro group on already grafted entities makes the attack of the aryldiazonium ion relatively unfavourable compared with the attack at GC which is promoted by electron donating O functionalities on the surface, *e.g.* –OH groups.²⁷ This phenomenon is probably reinforced when the radical trap is used because the reactive aryl radical concentration at the substrate/solution interface is lowered by the trapping of DPPH.

3.2. AFM monitoring

Although the electrochemically determined surface coverage of nitrophenyl groups in films prepared with high DPPH concentrations is consistent with a monolayer, unambiguous confirmation of monolayer formation can be obtained by directly measuring the film thickness by AFM depth profiling. This technique requires a substrate having a very low roughness. The roughness of our polished GC was determined using AFM

Table 2 Calculated surface coverage from the voltammetric response of nitrophenyl groups for PPF modified surfaces with increasing DPPH concentrations

Concentration of DPPH	0 mM	0.5 mM	1 mM	2 mM
$\Gamma_{\text{NP}} (\times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2})$	16.9 ± 2.0	10.7 ± 2.0	8.6 ± 1.5	3.9 ± 1.5

(see Fig. S2, ESI†). In agreement with reported data for GC surfaces,³⁶ a mean value of $3.2 \pm 0.5 \text{ nm}$ was obtained, confirming that such a surface is not appropriate for accurate topographic measurements of nanometer or sub-nanometer layers using AFM. For that purpose, the PPF was prepared and electrochemically modified under identical conditions as for GC. A PPF is a glassy carbon-like material having a low surface roughness ($< 0.5 \text{ nm}$),^{37,38} well adapted to the characterization of nanoscale films.³⁹ The voltammetric behavior observed during the electrografting of the PPF is identical to that obtained for GC (CVs are presented in Fig. S3, ESI†). Surface coverages calculated from the hydroxyaminophenyl/nitrosophenyl redox couple are summarized in Table 2 (CVs are presented in Fig. S4, ESI†).

Without the radical trap, the calculated surface coverage is similar to that calculated on GC, despite the greater roughness of GC. This is not surprising: for sufficiently thick films, with thickness greater than the substrate roughness, the effect of substrate roughness on the measured surface concentration is expected to be insignificant. Additionally, as indicated by the XPS study of films grafted at GC, the electrochemically measured surface coverage of thick films may underestimate the amount of film. Hence the actual surface coverage of nitrophenyl groups on the PPF may be higher than that measured. When the radical trap is added, PPF substrates behave similarly to GC substrates: the surface coverage of the organic film decreases with increasing DPPH concentration. In contrast to GC, the minimum surface coverage is not obtained with 1 mM DPPH, however additional experiments carried out on the PPF with a higher concentration of DPPH (3 mM) confirmed that the minimum surface concentration of nitrophenyl groups on the PPF is between 3 and $4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. This value is lower than that obtained for GC ($6.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) which is attributed to the lower surface roughness of the PPF than that of GC (*vide supra*). A surface coverage of $3\text{--}4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ is consistent with the monolayer surface coverage on the PPF.^{12,25}

The thickness of films grafted to the PPF was measured by removing small sections of the attached films by scratching with the AFM tip, followed by profiling perpendicularly to the scratch. Fig. 4 shows topographic images of a scratch in nitrophenyl films prepared with increasing DPPH concentrations. The corresponding depth profiles are presented in the right part of Fig. 4. When no radical trap is used, an average film thickness of $5.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ can be estimated. Such a value is consistent with those previously reported for various diazonium salts.^{12,33,39} The calculated height of a nitrophenyl group perpendicularly oriented on a flat surface is $\sim 0.8 \text{ nm}$ (calculated *via* a CPK model), hence the film is multilayered with a minimum of 6–7 layers. The increasing DPPH concentration in solution progressively decreases the thickness of the organic

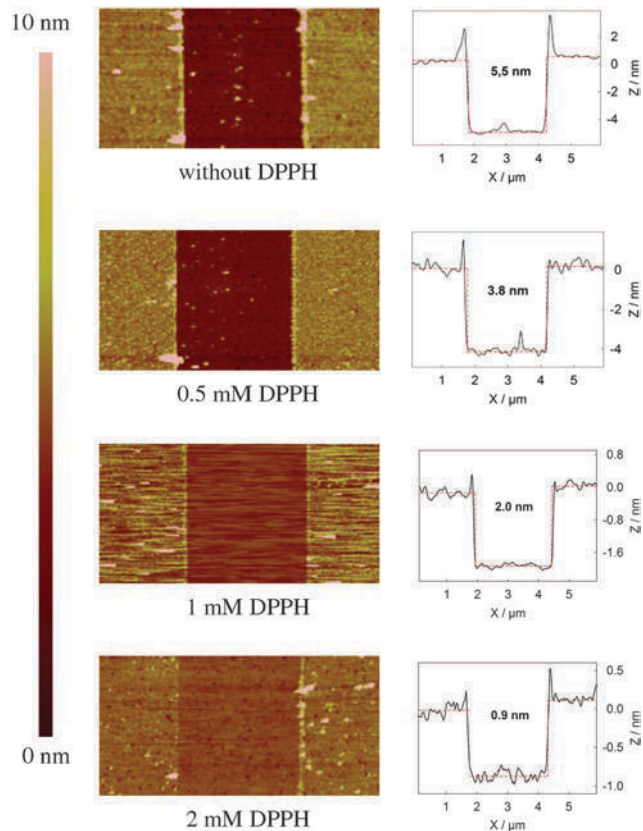


Fig. 4 AFM topography images ($6 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) and the corresponding depth profiles of the nitrophenyl PPF modified with 1 mM NBD and increasing DPPH concentrations. The uncertainty is $\pm 0.5 \text{ nm}$ for depth measurements.

film from 5.5 to 0.9 nm. For a radical trap concentration of 2 mM, a homogeneous coverage can be observed in the AFM image with a well-defined contrast between the scratch and the top of the film. (Black spots correspond to carbon surface defects.) The measured film thickness ($0.9 \pm 0.5 \text{ nm}$) is consistent with the monolayer formation on PPF.

These results illustrate that under the same modification conditions as for GC, at the highest scavenger concentration the film growth is restricted to a monolayer, whereas at lower scavenger concentrations the films are clearly multi-layered, confirming the efficiency of the technique in film thickness control and monolayer preparation.

3.3. Correlation between AFM, electrochemistry and XPS

AFM measurements have been correlated with electrochemical and XPS data in order to further characterise the grafted films. The surface coverage of the electroactive species as a function of the thickness is presented in Fig. 5. Data can be fitted by different models, however, considering the uncertainties associated with the voltammetric measurements, the best fit to the experimental points is to use a linear relationship for the lower portion of the layer, followed by a curved part. The linear dependency obtained for thickness $\leq 2 \text{ nm}$ suggests that all nitrophenyl groups are electroactive in this range. The film density extracted from the slope (*i.e.* $3 \pm 0.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$) is 0.38 g cm^{-3} .

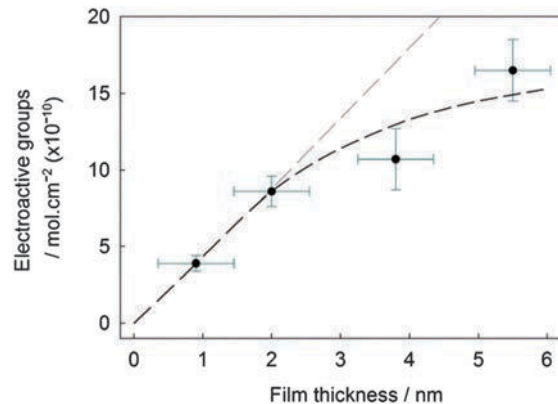


Fig. 5 Nitrophenyl surface coverage calculated by integration of the electrochemical response of the nitrophenyl groups for the PPF modified with 1 mM NBD as a function of the film thickness measured by AFM depth profiling. The curved part was fitted by a logarithmic model following the equation: $f = y_0 + a^* \ln(x - x_0)$ with $a = 6.4393 \times 10^{-10}$, $x_0 = -0.5276$ and $y_0 = 3.1316 \times 10^{-10}$.

The second part of the curve is consistent with either a decrease of the film compactness and/or electroactivity above a thickness of 2 nm. From the comparison of electrochemical and XPS data for films grafted to GC it was deduced that the electrochemical determination of the surface coverage of films prepared with $\leq 0.5 \text{ mM}$ DPPH underestimates the amount of film. Hence, the deviation in linearity of the plot shown in Fig. 5 can be best explained by the incomplete electroactivity of films of thickness $> 2 \text{ nm}$.

4. Conclusions

The correlation between voltammetric, XPS and AFM experiments confirms that the presence of a radical scavenger during electrografting of nitrophenyl groups has an influence on the layer thickness. The direct measurement of the film thickness by AFM depth profiling shows the formation of a monolayer at high concentrations of the radical trap in solution, and XPS measurements reveal that one quarter of the nitrophenyl groups are directly grafted onto carbon *via* azo coupling. As the film thickness increases, the relative abundance of azo links in the films decreases. Combining the results of the CV, XPS and AFM experiments, performed on different layer thicknesses, provides clear evidence that film electroactivity decreases for thickness above 2 nm.

From a general point of view, the increase of the azo bond proportion when using DPPH does not represent a drawback as covalent bonds are involved. However, the stability of the layers to further electrochemical and chemical manipulations, especially under reductive conditions, must be investigated. Extension of the strategy presented here to prepare controlled molecular layers bearing chemical groups designed for coupling with various functionalities is currently under investigation and could be of great interest to modulate the structure–property relationships of complex structures. Furthermore, the transposition of the radical control strategy to other carbon, metal and semiconductor materials remains to be studied. A key factor will be the kinetics of direct grafting compared to the polymerization reactions at those substrates.

Acknowledgements

This work was supported by the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS France), the “Agence Nationale de la Recherche” (ANR France), the “Région des Pays de la Loire” (France), and the MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology.

References

- 1 D. Belanger and J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3995–4048.
- 2 A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2021–2029.
- 3 P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 201–207.
- 4 J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 429–439.
- 5 S. Y. Sayed, A. Bayat, M. Kondratenko, Y. Leroux, P. Hapiot and R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12972–12975.
- 6 C. Martin, O. Crosnier, R. Retoux, D. Bélanger, D. M. Schleich and T. Brousse, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 3524–3530.
- 7 G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4117–4122.
- 8 C. Cougnon, S. Boisard, O. Cador, M. Dias, E. Levillain and T. Breton, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4555–4557.
- 9 J. P. Blinco, B. A. Chalmers, A. Chou, K. E. Fairfull-Smith and S. E. Bottle, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 3411–3415.
- 10 G. Liu, T. Böcking and J. J. Gooding, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **600**, 335–344.
- 11 S. Hana, Y. Yuana, L. Hua and G. Xu, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**.
- 12 P. A. Brooksby and A. J. Downard, *Langmuir*, 2004, **20**, 5038–5045.
- 13 P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès and M. C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **550–551**, 161–174.
- 14 H. Uetsuka, D. Shin, N. Tokuda, K. Saeki and C. E. Nebel, *Langmuir*, 2007, **23**, 3466–3472.
- 15 J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.-C. Lacroix and H. Randriamahazaka, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 1060–1063.
- 16 S. Descroix, G. Hallais, C. Lagrost and J. Pinson, *Electrochim. Acta*, 2013, **106**, 172–180.
- 17 G. Shul, C. A. C. Ruiz, D. Rochefort, P. A. Brooksby and D. Bélanger, *Electrochim. Acta*, 2013, **106**, 378–385.
- 18 Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux and P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14039–14041.
- 19 C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8576–8577.
- 20 L. Lee, H. Ma, P. A. Brooksby, S. A. Brown, Y. R. Leroux, P. Hapiot and A. J. Downard, *Langmuir*, 2014, **30**, 7104–7111.
- 21 L. Lee, P. A. Brooksby, Y. R. Leroux, P. Hapiot and A. J. Downard, *Langmuir*, 2013, **29**, 3133–3139.
- 22 T. Menanteau, E. Levillain and T. Breton, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2905–2909.
- 23 T. Menanteau, E. Levillain and T. Breton, *Langmuir*, 2014, **30**, 7913–7918.
- 24 M. Kullapere, M. Marandi, L. Matisen, F. Mirkhalaf, A. Carvalho, G. Maia, V. Sammelselg and K. Tammeveski, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 569–578.
- 25 D. J. Garrett, J. Lehr, G. M. Miskelly and A. J. Downard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15456–15457.
- 26 A. J. Gross, C. Bucher, L. Coche-Guerente, P. Labbé, A. J. Downard and J.-C. Moutet, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 1236–1239.
- 27 C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne and D. Bélanger, *Langmuir*, 1997, **13**, 6805–6813.
- 28 B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne and D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **455**, 75–81.
- 29 M. D'Amour and D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4811–4817.
- 30 S. S. C. Yu, E. S. Q. Tan, R. T. Jane and A. J. Downard, *Langmuir*, 2007, **23**, 11074–11082.
- 31 I. W. Drummond and H. Harper, *Nat. Phys. Sci.*, 1971, **232**, 71–72.
- 32 J. H. Moon, J. H. Kim, K.-j. Kim, T.-H. Kang, B. Kim, C.-H. Kim, J. H. Hahn and J. W. Park, *Langmuir*, 1997, **13**, 4305–4310.
- 33 P. A. Brooksby and A. J. Downard, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8791–8798.
- 34 M. Ceccato, L. T. Nielse, J. Iruthayaraj, M. Hinge, S. U. Pedersen and K. Daasbjerg, *Langmuir*, 2010, **26**, 10812–10821.
- 35 P. Pérez, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5886–5889.
- 36 M. T. McDermott, K. Kneten and R. L. McCreery, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3124–3130.
- 37 S. Ranganathan, R. McCreery, S. M. Majji and M. Madou, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 277–282.
- 38 S. Ranganathan and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 893–900.
- 39 F. Anariba, S. H. DuVall and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 3837–3844.

PUBLICATION N°4

Enhancing the performance of a diazonium-modified carbon supercapacitor by controlling the grafting process

Thibaud Menanteau, Corentin Benoit, Tony Breton* et Charles Cougnon*

Electrochemistry Communication **2016**, 63, 70-73



Short communication

Enhancing the performance of a diazonium-modified carbon supercapacitor by controlling the grafting process

Thibaud Menanteau, Corentin Benoît, Tony Breton¹, Charles Cougnon¹

LUNAM Université, Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers cedex, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 November 2015

Received in revised form 21 December 2015

Accepted 23 December 2015

Available online 31 December 2015

Keywords:

Diazonium salts
 Radical scavenger
 DPPH
 Activated carbon
 Supercapacitors
 Grafting

ABSTRACT

The activated Norit carbon was modified by grafting the 4-nitrobenzenediazonium salt in the presence or in the absence of a radical scavenger (DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) to produce modified carbon powders having different surface organic layers going from monolayer to multilayer. The surface chemistry and pore texture of carbon products were studied by TGA, chemical elemental analysis and nitrogen gas adsorption measurements. The resulting powders were used as active components in supercapacitors working in alkaline media to investigate the impact of the grafting on the electrochemical performances. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were used to investigate the charge/discharge process in aqueous 1 M KOH. The present work demonstrates that the high double-layer capacitance and the low ionic resistance of the pristine carbon can be preserved by limiting the growth of the grafted layer with DPPH.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Activated carbons are attractive materials for electrochemical charge storage applications, due to their high specific surface area and their facile surface chemical functionalization, which allows the preparation of heteroatom-enriched porous carbons [1] and molecule-carbon composites [2] prior to their implementation into storage devices at the frontier between electrochemical capacitors and batteries [3]. Despite promising results, recent studies show that the improved capacitance obtained by chemical treatments of carbon is often achieved at the expense of the double-layer capacitance, especially when redox molecules are grafted on the carbon surface [4]. Indeed, activated carbons in such hybrid materials do not maintain their high double-layer capacitance and their low ionic resistance, due to a dramatic decrease in the surface BET caused by the accumulation of molecules at the entrance of micropores [5–7].

In order to derive the maximum benefit from the redox groups introduced, solutions must be found for minimizing the impact of the chemical treatment on the efficiency of the electrochemical charge storage at the carbon/electrolyte interface. In a very recent work, T. Breton et al. present a simple strategy to avoid the formation of multilayer

films during the chemical derivatization of carbon surface by diazonium chemistry [8,9]. Their approach consists to use a radical scavenger in solution to limit the growth of the surface layer by short-circuiting the radical propagation reaction occurring by the attack of reactive aryl radicals on molecules already attached to the surface. By using this strategy, the control of the layer growth is assumed to be dependent to the electronic properties of the para substituent of the diazonium salt, and it seems that withdrawing substituents are requisite for obtaining a monolayer [10]. So, in the present work, the well-known 4-nitrobenzenediazonium salt (NBD) is used, in combination with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) as radical scavenger, to ensure that a better control of the grafting step is an efficient means to curb the negative impact of the grafting on the intrinsic properties of porous carbons. In this purpose, a nitrobenzene-modified carbon is prepared by spontaneous reaction of NBD on the activated Norit carbon in the presence or in the absence of DPPH. The impact of a radical scavenger on the grafting was investigated by thermal gravimetric analysis (TGA), elemental chemical analysis and nitrogen gas adsorption measurements. The attached nitrobenzene groups are further easily converted into hydroxylamine/nitroso groups, acting as two-electron surface redox groups to improve the specific capacitance in aqueous supercapacitors. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) serve to determine to which extent the double layer capacitance and the ionic transport within the porous structure of carbon can be preserved by limiting the growth of the grafted layer with a radical scavenger.

E-mail addresses: Tony.Breton@univ-angers.fr (T. Breton), charles.cougnon@univ-angers.fr (C. Cougnon).

¹ Fax: +33 2 41 73 54 05.

2. Experimental section

2.1. Reagents

Carbon powder (Norit-S50) was obtained from Norit, 4-nitrobenzenediazonium salt (97%), and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl were purchased from Aldrich. Norit carbon is a microporous activated carbon having a specific BET surface area of $1231 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, an average pore diameter of 12 \AA and a total pore volume of $0.647 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

2.2. Material preparation and characterization

For the modification of the carbon powder with redox molecules, 200 mg of carbon Norit-S50 (NS) was dispersed in 50 mL of acetonitrile (HPLC grade) by sonication for 30 min and then 190 mg of 4-nitrobenzenediazonium salt (0.05 eq. versus carbon) was added with and without 630 mg of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil (0.1 eq. versus carbon). After stirring at room temperature for 24 h, the reaction mixture was vacuum filtered on a Teflon filtration membrane (from Sartorius Stedim) having a pore size diameter of $0.2 \mu\text{m}$. After reaction, the modified carbon powder was thoroughly washed successively with acetonitrile (100 mL), DMF (100 mL), methanol (100 mL) and acetone (100 mL). The nitrobenzene-modified carbon powders were dried overnight at $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

TGA analyses of carbon products were performed with a Netzsch STA449 F3 apparatus with 15 mg typical mass of materials. Chemical compositions of carbon powders were determined with an organic elemental analyzer from Thermo (model FLASH 2000). The porous texture of carbons was analysed by adsorption–desorption measurements using nitrogen as adsorbent at 77 K with a micromeritics ASAP 2010 apparatus. The pore size distribution was obtained by treatment of the isotherms by DFT Monte-Carlo calculations.

2.3. Electrode preparation and electrochemical measurements

Electrodes were prepared by mixing the activated carbon powder with polytetrafluoroethylene (PTFE, 60 wt% dispersion in water) used as binder and carbon black (superior graphite) with a ratio of 75:10:15 (wt;wt;wt) in a small volume of ethanol until a homogeneous carbon paste was obtained. The carbon paste was spread to obtain a thin film which was dried at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. A sample of some milligrams was pressed for 60 s at 1 MPa between two stainless steel grids (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector.

Electrochemical measurements were achieved at room temperature in 1 M KOH with a three-electrode cell composed of a working electrode in conjunction with a Norit electrode as counter electrode and an Ag/AgCl system as reference electrode. A potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-Logic) monitored by ECLab software was used. For the EIS study, the measurements were conducted at -0.1 V with an ac potential amplitude of 5 mV and a frequency range of 100 kHz–10 mHz.

3. Results and discussion

The grafting conditions and the chemical properties of the grafted layer are given in Table 1, which reveals that different molecule loadings

are produced in the presence or in the absence of DPPH. Bulk-sensitive techniques such as TGA and chemical elemental analysis, demonstrate that the grafting yield in the presence of DPPH is only half the one in the absence of DPPH, in good agreement with a recent study showing that the formation of multilayers from diazonium salts can be limited by the DPPH radical scavenging activity (a part of the active aryl radical species produced by homolytic dediazotization is captured by DPPH) [10]. When the phenyl ring is strongly deactivated by an electron-withdrawing substituent, the first grafted molecules directly linked to the surface show a lower reactivity towards electrophilic attack, forming a monolayer.

In order to investigate the impact of the grafting on the textural properties of the porous carbon in the presence or in the absence of DPPH, Fig. 1 shows the pore size distribution, as well as the cumulated surface in inset, deduced to the adsorption–desorption isotherms of nitrogen at 77 K for unmodified Norit carbon and carbon modified with and without DPPH. The pristine Norit carbon presents micropores with diameter between 10 and 20 \AA and small mesopores between 20 and 40 \AA . Following the attachment of nitrobenzene molecules without DPPH, an important loss of the microporous and mesoporous surface is observed. The BET specific surface area is drastically reduced, changing from 1231 to $506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and the total pore volume decreases from 0.647 to $0.249 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. On the contrary, when DPPH is used, the modification has a smaller impact on the porous structure of the carbon. After grafting in the presence of DPPH, $S_{\text{BET}} = 980 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the pore volume is found to be $0.516 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. This is clearly evidenced by the cumulated surface area shown in the inset of Fig. 1, which reveals that the micropore surface area, suitable for enhancing capacitance, remains virtually unchanged.

The effective control of the grafting process by the scavenging activity of DPPH is expected to have a direct impact on the electrochemical performance of the molecule–carbon composite material. Fig. 2A compares the cyclic voltammograms (CVs) in 1 M KOH at 5 mV s^{-1} of unmodified carbon electrode and carbon electrodes modified in the presence and in the absence of DPPH. Compared to the nearly pure capacitive CV of the unmodified carbon electrode, an electrochemically reversible system is obtained with molecule–carbon composites after complete conversion of nitro groups into the hydroxylamine groups by cycling the potential from 0 to -1.2 V at 5 mV s^{-1} in the same alkaline electrolyte. This faradaic envelope corresponds to the two-electron surface redox activity of hydroxylamine/nitroso groups, which increase the specific capacitance from 60 to $129 \pm 10.7 \text{ F g}^{-1}$ or $108 \pm 11.6 \text{ F g}^{-1}$ (the standard error corresponds to the standard deviation of the repeatability calculated from 3 measurements), as the grafting occurred in the absence or in the presence of DPPH. Note that the increase in specific capacitance is nearly the same with or without DPPH, whereas the molecule loading varies by twice. This agrees well with previous studies showing that the nitro-containing surface layer becomes partially non-electroactive when the film becomes thicker [10]. The reason is a less electrolyte-accessibility of the inner redox groups located within the film, compared to that of the outer redox groups present at the solid/liquid interface [11]. So, the use of DPPH during the grafting process allows increasing the overall capacitance while minimizing the loading of inactive components in the electrode, which results in an increase in the energy density. Furthermore, noticeable changes in the CV profiles are obtained according to whether DPPH is

Table 1
Grafting conditions and chemical properties of carbons.

Carbons	Grafting conditions		Elemental analysis ^a		TGA Mass loss at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ under Ar (wt%)
	Eq. NBD	Eq. DPPH	wt% N	wt% O	
NS	–	–	0 ± 0.01	1.48 ± 0.14	–
NS without DPPH	0.05	–	3.75 ± 0.03	6.60 ± 0.02	11
NS with DPPH	0.05	0.1	1.42 ± 0.02	3.90 ± 0.04	6

^a The standard error corresponds to the standard deviation of the repeatability calculated from 3 measurements.

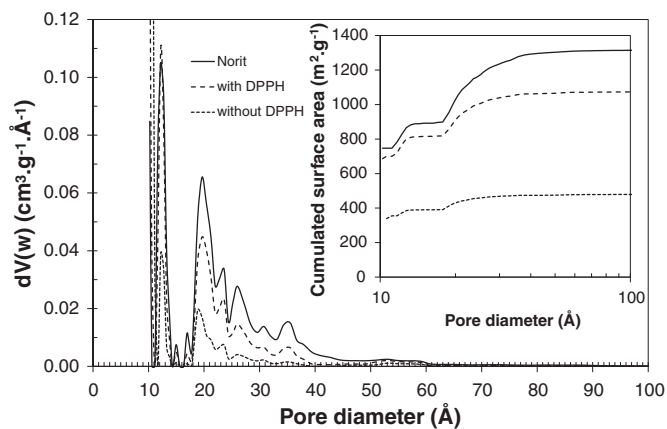


Fig. 1. Pore size distribution of unmodified and modified Norit with and without DPPH. Insets show the cumulated surface area vs. pore diameter.

used or not. These observations can be related to a different impact of the grafting onto the textural properties of the carbon. Without DPPH, the CV becomes more polarized, the peak-to-peak potential separation between the anodic and cathodic peaks increases, the peaks become broader and a pronounced reversible prewave appears at around -0.3 V, which was attributed to the presence of molecules grafted to the surface via azo bridges [11].

So, limiting the formation of multilayers from diazonium salts with DPPH, allows minimizing the negative impact of the grafting on the intrinsic properties of the porous carbon, while decreasing the amount of

inactive components in the electrode. Especially, the grafting has a smaller impact on the double-layer capacitance and the ionic transportation within the porosity of the carbon, while improving the stability. Indeed, Fig. 2B, which displays the evolution of the overall specific capacity with the number of CV, shows in inset that the capacitance retention after 300 cycles at 5 mV s^{-1} is 87% with the electrode modified in the presence of DPPH, compared to 72% in the absence of DPPH.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a complementary technique to cyclic voltammetry to get more insight into the charge/discharge dynamics of an electrochemical capacitor. Fig. 2C shows Nyquist plots over the wide frequency range used, while Fig. 2D is an expanded view of the high frequency region of the spectra. Note that all the electrodes contain the same mass of carbon ($1.64 \pm 0.04 \text{ mg}$) so that the comparison the EIS data is relevant. When the carbon is modified without DPPH in solution, the Nyquist plot of the composite electrode shows a capacitive charge process shifted towards the higher resistance. Conversely, with DPPH, the charge process is shifted towards the lower resistance values and the impedance plot approaches a vertical line characteristic of an ideal electrochemical capacitor, which reduce the time needed to efficiently charge or discharge the electrode. Remarkably, the used of DPPH during the grafting step allows minimizing the grafting limitations, preserving the high double-layer capacitance and the low ionic resistance of the pristine carbon.

4. Conclusion

The use of a radical scavenger in solution during the spontaneous modification of the Norit carbon by the 4-nitrobenzenediazonium salt allowed to control the grafting by limiting the growth of the surface-

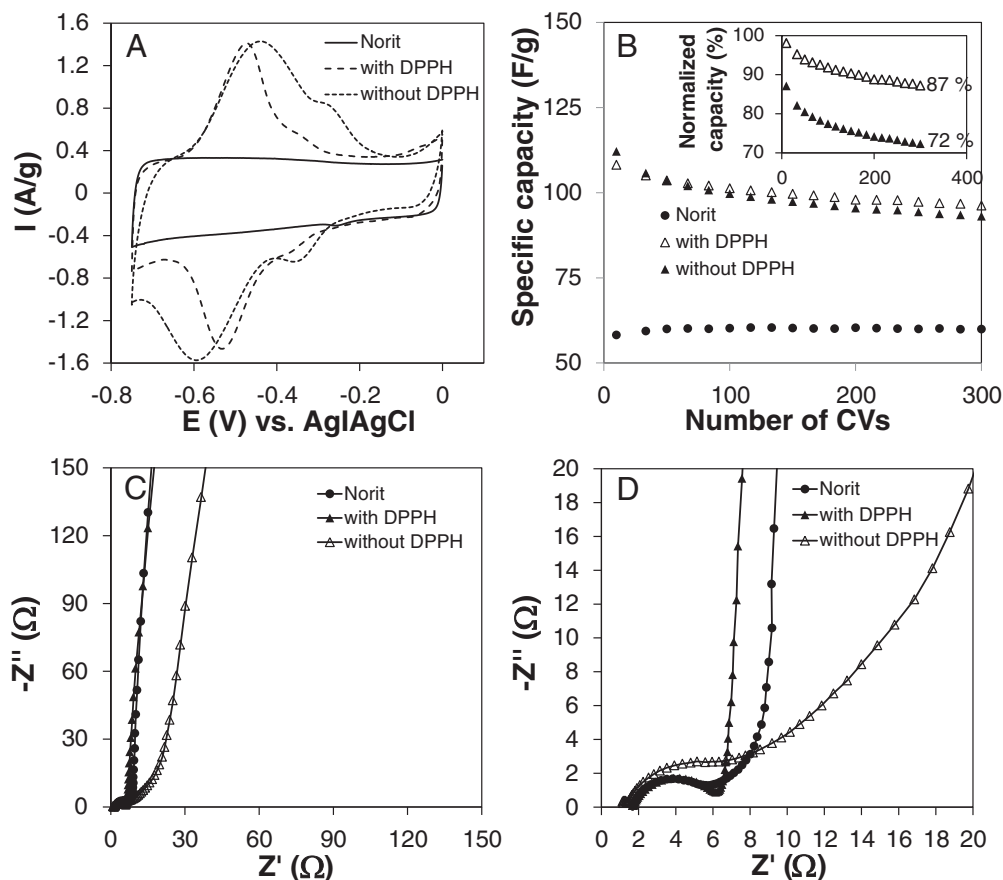


Fig. 2. Electrochemical properties of unmodified and modified Norit with and without DPPH. (A) CVs in 1 M KOH at 5 mV s^{-1} . (B) Evolution of the total specific capacitance with the number of CVs recorded in 1 M KOH at 5 mV s^{-1} . (C) Nyquist plots obtained at -0.1 V in 1 M KOH over the wide frequency domain. (D) Magnification of the high-frequency region of the Nyquist plots.

modified layer. The grafting limitation by the DPPH radical scavenging activity minimized the negative impact of the grafting on the intrinsic properties of the pristine carbon by maintaining a high BET surface area and remaining accessible the micropores which is suitable for enhancing the capacitance. The electrode modified in the presence of DPPH, when tested in 1 M KOH aqueous electrolyte, presents a specific capacitance comparable to that of the electrode modified in the absence of DPPH with a lower molecular mass fraction, an improved stability and a facilitated ionic transportation.

Acknowledgment

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-France) through the framework of ICROSS project (ANR-13-PRGE-0011-02).

References

- [1] M.J. Bleda-Martinez, D. Lozano-Castello, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials, *Carbon* 44 (2006) 2642–2651.
- [2] B.D. Assresahegn, T. Brousse, D. Bélanger, Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems, *Carbon* 92 (2015) 362–381.
- [3] E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, R. Retoux, C. Cougnon, Toward fully organic rechargeable charge storage devices based on carbon electrodes grafted with redox molecules, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8589–8602.
- [4] E. Lebègue, C. Benoit, T. Brousse, J. Gaubicher, C. Cougnon, Effect of the porous texture of activated carbons on the electrochemical properties of molecule-grafted carbon products in organic media, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2289–A2295.
- [5] G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors, *Carbon* 49 (2011) 1340–1348.
- [6] G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, Catechol-modified activated carbon prepared by the diazonium chemistry for application as active electrode material in electrochemical capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3788–3796.
- [7] C. Cougnon, E. Lebègue, G. Pognon, Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor, *J. Power Sources* 274 (2015) 551–559.
- [8] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: from multilayer to monolayer using radical scavenger, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2905–2909.
- [9] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Spontaneous grafting of nitrophenyl groups on carbon: effect of radical scavenger on organic layer formation, *Langmuir* 30 (2014) 7913–7919.
- [10] T. Breton, E. Levillain, T. Menanteau, A.J. Downard, Evidence of monolayer formation via diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13137–13142.
- [11] M. Ceccato, L.T. Nielsen, J. Iruthayaraj, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Nitrophenyl groups in diazonium-generated multilayered films: which are electrochemically responsive? *Langmuir* 26 (2010) 10812–10821.

PUBLICATION N°5

Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism

Thibaud Menanteau, Maylène Dias, Eric Levillain, Alison J. Downard et Tony Breton*

Journal of Physical Chemistry C **2016**, *120* (8), 4423-4429

Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism

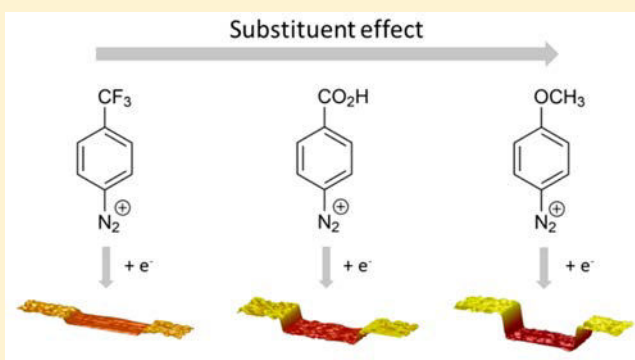
Thibaud Menanteau,[†] Marylène Dias,[†] Eric Levillain,[†] Alison J. Downard,[‡] and Tony Breton^{*,†}

[†]MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France

[‡]MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, Department of Chemistry, University of Canterbury, Private Bag 4800, Christchurch 8140, New Zealand

S Supporting Information

ABSTRACT: A series of diazonium salts bearing different para substituents was used to functionalize glassy carbon (GC) and pyrolyzed photoresist film (PPF) under electrografting conditions in the absence and presence of the radical scavenger diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Depositions were monitored by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and the grafted layers were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). DPPH was used to selectively suppress film growth by radical coupling and thereby to reveal the existence of secondary mechanisms involved in the polymerization. Differences in grafting behaviors between various diazonium ion derivatives can be explained by the influence of the para substituent's electronic properties on the electrophilic aromatic substitutions of diazonium ions on already grafted aromatic groups.



INTRODUCTION

The use of diazonium salts is now a recognized route to attach functionalities¹ or sustainably change surface properties of carbon^{2,3} and various metals.^{4–6} The flexibility of the implementation and the stability of the materials has led to an increasing interest of the scientific community for various applications.^{7–11} It is now well-known that the grafting process rests on the production of a highly reactive aryl radical at the substrate–solution interface by reduction of the corresponding diazonium ion.^{2,12} The subsequent coupling of this radical to the surface generates a covalently linked molecular layer.^{3,13} However, in most cases, when no strategy is used to control the radical process, the aryl radical also reacts on already grafted aryl groups, leading to the formation of a polyaryl layer.^{14,15} The homogeneity of the layer is generally quite low depending on the substrate roughness and the deposition conditions but its thickness is typically between 1 and 20 nm.¹⁶

Several studies have underlined the steric effect of the arylsubstituent on the grafting efficiency of diazonium ions.^{17–20} When bulky substituents are used, the surface coverage is lowered and the polymerization is limited. This aspect has been exploited to generate monolayer or near monolayer films adapted to nanotechnology uses.²¹ In contrast, electronic activation/deactivation effects of the substituents have been significantly less investigated. This lack of studies can be explained by the fact that the mechanism is generally considered to be radical¹⁴ and consequently poorly dependent on the activation/deactivation effect of the arylsubstituents.

However, the existence of secondary electrophilic mechanisms has been tentatively proposed to explain some experimental results such as the presence of azo links in the layer. Azo groups appear to be incorporated in films under all deposition conditions.^{22–24} The real impact of this type of mechanism on the layer growth and the consequences on the film composition remains difficult to evaluate and has most often been neglected.

In this work, a series of diazonium salts with para substituents which are activating or deactivating for electrophilic addition was used to investigate the variable grafting behaviors of diazonium salts. A radical scavenger, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), was used to selectively suppress the radical polymerization^{25,26} and to assess the role of nonradical mechanisms in the layer formation.

EXPERIMENTAL SECTION

Products and Reagents. 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (D-NO₂, Aldrich), 4-methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (D-OCH₃, Aldrich), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (Aldrich), tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) and acetonitrile (HPLC grade, Carlo Erba) were used as received.

Received: December 23, 2015

Revised: February 5, 2016

Published: February 7, 2016

Surfaces. Glassy carbon (GC) electrodes used for cyclic voltammetry were obtained from Bioanalytical Systems Inc. (Model MF-2012; diameter 3 mm). GC sheets (10 × 10 × 2 mm) used for XPS experiments were obtained from Good-Fellow. Preparation of pyrolyzed photoresist film (PPF), used for atomic force microscopy (AFM) experiments, has been described previously.¹⁵

Synthesis of 4-Trifluoromethylbenzene Diazonium (D-CF₃), 4-Carboxybenzene Diazonium (D-CO₂H), and 4-Chloromethylbenzene Diazonium (D-CH₂Cl). Para-CF₃ or -CO₂H substituted aniline (18 mmol) was dissolved in 10 mL of tetrahydrofuran. Then boron trifluoride diethyl etherate (28 mmol) was slowly added to the mixture. After the solution was cooled to 0 °C, 22 mmol of *tert*-butyl nitrite was slowly added. After 20 min the solution was filtered by suction. The precipitate was washed with cold ether and finally dried under vacuum overnight. D-CH₂Cl was synthesized as described by Pinson and co-workers.²⁷

Electrochemistry. A potentiostat/galvanostat model SP150 (from Bio-Logic) monitored by ECLab software was used for the electrochemical experiments on GC. All potentials are reported versus Ag/AgNO₃ (10 mM in acetonitrile). Electrochemical experiments on PPF were performed using an Eco Chemie Autolab PGSTAT302 potentiostat/galvanostat. The GC surface was cleaned by polishing with Buehler 1 and 0.04 μm alumina slurry. After each polishing step, the electrode was washed with Nanopure water (18.2 MΩ cm) by sonication. Prior to each derivatization, the electrode was sonicated in acetonitrile for 1 min. All electrolytic solutions were deaerated by nitrogen bubbling for 15 min before cyclic voltammetry (CV) or potentiostatic experiments. Modification of surfaces was achieved at a fixed potential of -0.8 V (Ag/AgNO₃) in deaerated acetonitrile containing 0.1 M NBu₄BF₄ and 1 mM diazonium salt. When present, the concentration of DPPH was 2 mM. After each derivatization, the electrode was sonicated in acetonitrile for 1 min.

Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) measurements were performed with a QCA922 system (Seiko-EG&G, Princeton Applied Research) equipped with a carbon-coated quartz crystal (Biologic SE-9C-M) in a closed cell (Biologic SE-CL3 model). The cell was used in vertical set up equipped with a platinum wire as counter electrode and a Ag/AgNO₃ reference electrode. Considering that the deposited layer is rigid and that no viscoelastic changes occur at the electrode interface, the relationship between the frequency change and the mass change was calculated by integration of the Cu-stripping voltammetric curves of a CuSO₄ aqueous solution (1 × 10⁻³ M/KCl 0.1 M) recorded at 10 mV/s in the range 0–1 V (Ag/AgNO₃). Subsequently, EQCM experiments were carried out to monitor the mass change of the electrode during the electrochemical reduction of the diazonium cation under the electrochemical modification conditions described above. Typically, the carbon coated quartz was maintained at 0 V (Ag/AgNO₃) in the cell containing supporting electrolyte and DPPH while the diazonium salt was injected. Then, a -0.8 V (Ag/AgNO₃) potential was applied to observe the diazonium reduction. Two control experiments were conducted: (1) Injection of an acetonitrile/NBu₄BF₄ solution (final concentration in the cell = 2 mM) at a fixed potential of -0.8 V (Ag/AgNO₃) and (2) injection of a 4-nitrobenzene diazonium solution (final concentration in the cell = 2 mM) at open-circuit potential. In both cases, no significant frequency change

was noted. For the second case, the absence of spontaneous grafting is due to the high open-circuit potential recorded (+0.2 V) for carbon coated quartz, contrary to that observed for classical vitreous carbon electrode. Surface coverage was calculated from the mass increase (1 Hz = 5 ng cm⁻²) by considering the molecular weight of the aryl derivative moiety without azo group.

X-ray Photoelectron Spectroscopy. XPS data were collected using a Kratos Axis Ultra spectrometer on modified GC sheets (Goodfellow, model VC 551). Films were deposited in the presence of 1 mM diazonium without and with 2 mM DPPH, at a controlled potential of -0.8 V for 60 min. The X-ray source was monochromated Al Kα working at 1486.6 eV. Spectra were accumulated at a take off angle of 90°, using a spot size of 0.7 × 0.3 mm² at a pressure of less than 10⁻⁸ mbar. High resolution scans (N 1s, C 1s, and O 1s) were carried out with 0.1 eV step size and pass energy 20 eV. All spectra were calibrated taking C 1s as a reference binding energy of 284.5 eV (graphitic carbon component of the vitreous carbon substrates), without internal standard. XPS spectra were analyzed with the curve fitting program CASA XPS and involved background subtraction using Shirley and a subsequent pseudo-Voigt function mixing Gaussian–Lorentzian functions. Atomic ratios of the surfaces were calculated from core level spectra normal area divided by number of scans and the element sensitivity factor. For the elements considered, the sensitivity factors are O 1s 2.93, N 1s 1.78, C 1s 1.00, F 1s 4.43, and Cl 2s 1.69.

Atomic Force Microscopy. Film thickness measurements were made on modified PPF working electrodes by depth profiling using an AFM instrument and technique as described previously.¹⁵ A section of film was removed by scratching with the AFM tip (silicon cantilever, NSC 12 model, Ultrasharp) and the scratch was imaged using noncontact tapping mode (silicon cantilever NSC 14 model, Ultrasharp). The grafting of D-NO₂, D-CF₃, and D-CO₂H was repeated 5 times, giving quasi-identical results. The grafting of D-CH₂Cl and D-OCH₃ was repeated 3 times, giving small differences (max 15%) and similar images.

RESULTS AND DISCUSSION

The grafting of five para substituted diazonium salts, all having a low steric hindrance, was investigated: 4-nitrobenzene diazonium (D-NO₂), 4-trifluorobenzene diazonium (D-CF₃), 4-carboxybenzene diazonium (D-CO₂H), 4-chloromethylbenzene diazonium (D-CH₂Cl), and 4-methoxybenzene diazonium (D-OCH₃). Prior to the study, electrochemical reactivity of the compounds was evaluated by cyclic voltammetry on vitreous carbon (Figure 1).

For each salt, a typical reduction wave of the diazonium function is observed on the first forward scan. The changes observed during the second cycles are consistent with the grafting process.²⁸ The extent of electrode passivation appears to be dependent on the substituent. For D-NO₂, D-CO₂H, and to a lesser extent D-CF₃, the low reduction current recorded during the second cycle indicates that an insulating layer has been formed. For D-CH₂Cl and D-OCH₃, only a potential shift is visible, which can be interpreted as a weaker passivation of the electrode due to a thinner and/or porous layer.

The gravimetric monitoring of a potentiostatic electro-deposition of the five diazonium salts was achieved using an electrochemical quartz crystal microbalance equipped with a carbon coated resonator (roughness 0.06 μm). In all cases, a

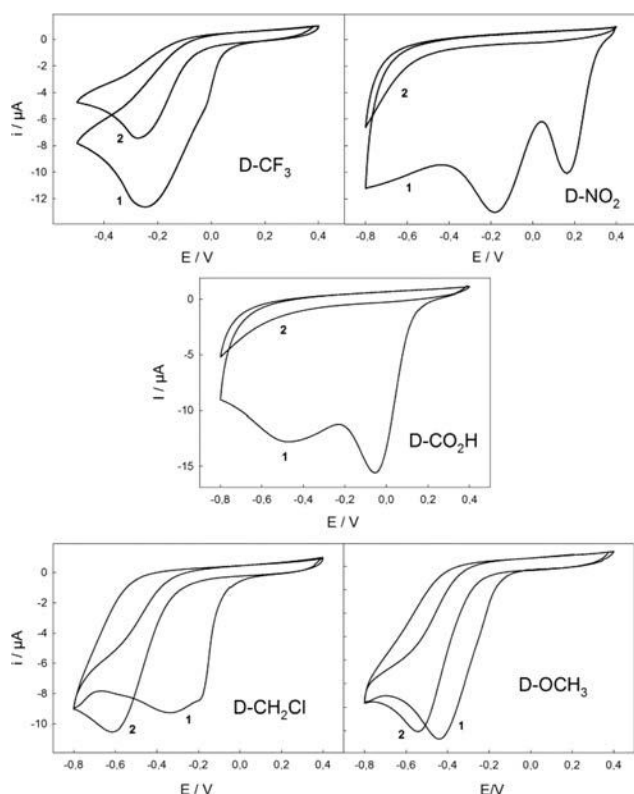


Figure 1. First and second CV cycles recorded at 50 mV/s on a GC electrode (0.07 cm^2) in CH_3CN 0.1 M NBu_4BF_4 containing 1 mM of diazonium salt. Potential is reported versus Ag/AgNO_3 , 10^{-2} M.

rapid mass increase was observed, corresponding to multilayer grafting with surface coverage exceeding $3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (not shown). Experiments were repeated with diazonium salt solutions containing 2 equiv of DPPH to prevent the radical polymerization²⁵ and obtain information on a possible secondary grafting mechanism. Figure 2 shows the evolution of the calculated surface coverage as a function of the deposition time at controlled potential. It must be noted that EQCM in situ measurements only give access to surface coverages corresponding to unwashed films which can include

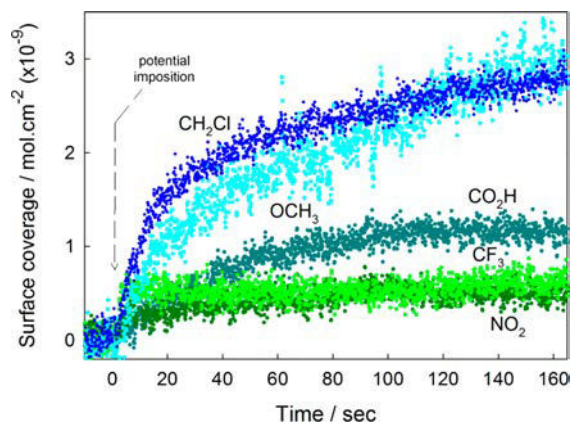


Figure 2. Surface coverage variation vs time on a carbon-quartz measured by EQCM for the electrochemical grafting using 1 mM of D- NO_2 (dark green), D- CF_3 (light green), D- CO_2H (blue-green), D- CH_2Cl (dark blue), and D- OCH_3 (light blue) in CH_3CN , 0.1 M NBu_4PF_6 at a fixed potential of -0.8 V with 2 mM of DPPH.

some noncovalently attached material contrary to XPS and AFM experiments presented later.

Three different behaviors are observed. For D- NO_2 and D- CF_3 , a rapid mass increase is noted after the potential imposition, followed by a stabilization at approximately 5 to $6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. The grafting kinetics of D- CH_2Cl and D- OCH_3 are similar at the initial stage, but the deposition is characterized by a continuous mass increase during 160 s, reaching a surface coverage of $2.8 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. In the case of D- CO_2H , an intermediate behavior can be observed with stabilization at $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ after 120 s. Considering the surface coverages reached, the grafting of nitro and trifluoro derivatives in the presence of the radical scavenger is consistent with the formation of a near monolayer. In contrast, chloromethyl and methoxy diazonium grafting behaviors are consistent with a polyaryl layer formation despite the presence of the radical trap.

To complement these experiments, AFM measurements of film thickness were achieved on modified pyrolyzed photoresist film (PPF) with the diazonium salts series. The deposition was carried out with and without DPPH, under a controlled potential of -0.8 V during 60 min to ensure that a steady state of the growth was reached in every case. Current–time plots are presented in the Supporting Information Figure S1. This time duration limits the risk of partial coverage in case of a heterogeneous multilayer growth (presence of unmodified PPF areas). The thickness of films grafted on PPF was measured by removing small sections of attached film by scratching with an AFM tip, followed by profiling perpendicularly to the scratch. Figure 3 presents the images obtained with thicknesses depicted in chart form. Note that corresponding depth profiles are presented in the Supporting Information, Table S1.

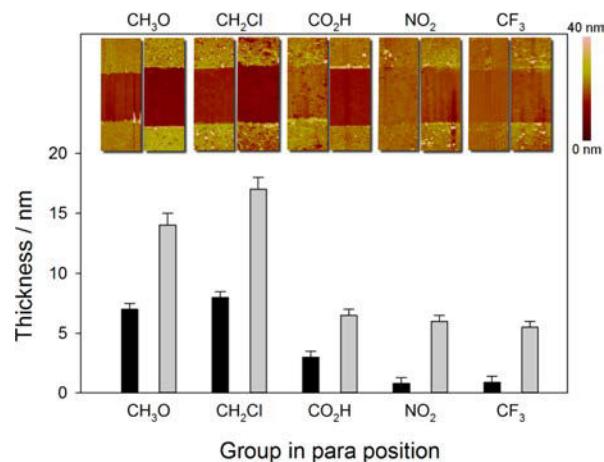


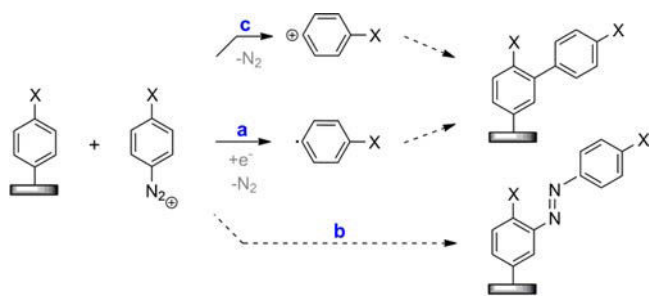
Figure 3. Atomic force microscopy images ($6 \times 1.4 \mu\text{m}$) and corresponding thicknesses measured on scratched modified PPF surfaces with various diazonium salts grafted at -0.8 V for 60 min with (black) and without (gray) DPPH in the deposition solution.

The thicknesses measured on modified PPF generated from the reduction of D- NO_2 and D- CF_3 are very similar, whether or not in the presence of DPPH. Without radical trap, a thickness of 5–6 nm is obtained. This result is consistent with previously reported results on nitrophenyl-modified PPF and is characteristic of a multilayer formation.¹⁵ When DPPH is added to the deposition solution, the thicknesses of the grafted films are drastically lowered to a subnanometer level (i.e., 0.8 nm for D- NO_2 and 0.9 nm for D- CF_3). Considering the size of the

immobilized molecules, this layer thickness is consistent with a monolayer formation. In this case, the radical scavenger prevents the radical polymerization of the reduced diazonium ions following the process recently described.²⁶ The AFM results obtained from the grafting of D-OCH₃ and D-CH₂Cl are drastically different to those of D-NO₂ and D-CF₃. In the absence of DPPH, the very thick layers obtained (i.e., 14 nm for D-OCH₃ and 17 nm for D-CH₂Cl) are consistent with an extended polymerization. In the presence of DPPH, although the layer growth is limited, the thickness goes far beyond the monolayer threshold. The grafting behavior of D-CO₂H is close to that of D-NO₂ and D-CF₃ when no radical trap is used, illustrated by a layer thickness of 6.5 nm, but in the presence of DPPH, an intermediate value of 3 nm is measured, probably corresponding to a moderate polymerization.

Gravimetric and AFM measurements in the presence of DPPH are very well correlated and show that the layer growth is stopped after the deposition of a monolayer for D-CF₃ and D-NO₂, but layer growth continues for D-OCH₃, D-CH₂Cl, and, to a lesser extent, D-CO₂H. Assuming the radical polymerization (Scheme 1, route a) is drastically suppressed

Scheme 1. Proposed Pathways Leading to the Formation of Multilayers in the Presence of Substituted Diazonium Salts



in the presence of the radical scavenger, differences in the thickness of the films must involve a nonradical mechanism. One of the main assumptions to explain layer growth excluding radical polymerization from diazonium ions is to consider the nonradical formation of -N=N- links between aryl groups. The presence of azo bridges in the layers formed from diazonium ions has been evidenced in many works and is now recognized as inherent to the technique and independent of the diazonium ion substitution.^{22,23,29} The proposed mechanism responsible for the formation of azo bridges involves the condensation of nonreduced diazonium ions on already grafted aryl groups²² (Scheme 1, route b). However, due to the low electrophilicity of diazonium ions, only activating substituents such as alcohol and amino derivatives undergo efficient azo condensations under the usual homogeneous (solution) conditions.

A second polymerization route, based on the nonradical spontaneous decomposition of the diazonium salt, has been proposed to account for differences of grafting efficiency depending on the light conditions and temperature.³⁰ This second possibility involves the reaction of a spontaneously dediazoniated aryl carbocation in solution on a grafted group (Scheme 1, route c).

Since both routes b and c proceed via an electrophilic attack of a cation (diazonium ion or dediazoniated carbocation), we speculate that the layer growth should be controlled by the activation of the aromatic ring positions, which is dependent on the ring substituent. The activating effect is very low for

electron withdrawing substituents, low for carbonyl functions, neutral for halogens, and high for O- and N- substituents thanks to their mesomeric effect on the aromatic ring. In the case of route c, two additional parameters must be considered: the dediazonation rate and the lifetime of the generated aryl carbocation. The dediazonation kinetics of 4-substituted aryl diazonium ions has been intensively studied. The classical Hammett equation cannot describe the evolution of the reactivity since mesomeric and field (inductive) effects must be independently considered.^{31,32} Experimentally, it was found that electron withdrawing substituents, as well as substituents inducing mesomeric effects (alcohols, amines, and derivatives) are rate retarding with respect to dediazonation, in contrast to alkyl groups. In our study, this parameter should not be determining since all the substituents used are rate retarding. With respect to the carbocation lifetime, once formed the Hammett equation can be used to evaluate the stabilization induced by the substituent.³³ Thus, this stabilization effect follows the same rules as those involved in the activation of the aromatic electrophilic substitution (vide supra).

To explore the film growth pathways, XPS was used to determine the composition of grafted layers. Films were deposited using the same conditions as for AFM measurements (with and without DPPH, at a controlled potential of -0.8 V for 60 min). Table 1 summarizes atomic compositions,

Table 1. Atomic Composition of the GC Surface Modified by Electrochemical Reduction of Diazonium Salts

	C 1s ^a	O 1s	N 1s ₄₀₀ ^b	charact. signal
bare	88.9	11.0	0.1	
NO ₂	73.2	18.3	2.1	6.4 (N 1s ₄₀₆) ^c
NO ₂ -DPPH	87.0	10.1	1.6	1.3 (N 1s ₄₀₆) ^c
CF ₃	74.1	4.4	0.4	21.1 (F 1s)
CF ₃ -DPPH	87.9	8.0	1.0	3.1 (F 1s)
CO ₂ H	74.5	19.0	1.3	5.2 (C 1s ₂₈₈) ^d
CO ₂ H-DPPH	75.9	17.2	2.6	4.3 (C 1s ₂₈₈) ^d
CH ₂ Cl	82.9	12.4	2.6	2.1 (Cl 2s)
CH ₂ Cl-DPPH	89.6	8.4	1.2	0.8 (Cl 2s)
OCH ₃	83.7	15.1	1.2	
OCH ₃ -DPPH	84.5	14.1	1.4	

^aC 1s corresponds to the peak at 284.5 eV. ^bN 1s₄₀₀ corresponds to the peak attributed to azo-bridge. ^cN 1s₄₀₆ corresponds to the peak attributed to nitro groups. ^dC 1s₂₈₈ corresponds to the peak at 288.3 eV (attributed to the CO₂H groups).

obtained from XPS measurements, of the layers formed from D-NO₂ and D-CF₃ with and without DPPH. In both cases, the concentration of the characteristic element (i.e., N 1s(406 eV) for the NO₂ group and F 1s(687 eV) for the CF₃ group) drastically decreases when grafting in the presence of DPPH and is thus consistent with AFM data. XPS data can also provide information on the concentration of azo links in the layer using the signal located at 400 eV, classically assigned to the corresponding reduced nitrogen atoms.²² Note that traces of NBU₄⁺ were detected in every sample thanks to the signal located at 401.8 eV.³⁴ This signal did not exceed 10% of the 400 eV signal and was excluded from the surface concentration calculations. N 1s(406 eV)/N 1s(400 eV) and F 1s(687 eV)/N 1s(400 eV) ratios were respectively used for D-NO₂ and D-CF₃ modified surfaces to estimate the proportion of aryl groups bonded through azo linkages. For the nitrophenyl layer, the proportion of azo bonded groups increases from 16% to 62%

when DPPH is added to the grafting solution. In the same way, the proportion of azo bonded groups in the trifluoromethylphenyl layer increases from 3% to 50% when DPPH is added. Assuming that there is just a monolayer of aryl-NO₂ and aryl-CF₃ groups when the radical scavenger is used (vide supra), the azo groups must link the rings to the GC surface. In that case, 3 in 5 aryl-NO₂ groups and 1 in 2 aryl-CF₃ groups are attached through an azo link. In agreement with our previous work,²⁶ this increase in the proportion of azo linked groups provides evidence of the decreasing role of the radical mechanism in the direct grafting to the surface. NO₂ and CF₃ groups are strongly deactivating groups for aryl substitution due to their pronounced electron withdrawing effect. Thus, polymerization by electrophilic attack of diazonium ions or aryl carbocations on grafted groups (respectively via route b or c) to generate a multilayer should be disfavored. The absence of multilayer grafting evidenced by AFM and EQCM for both diazonium ions in the presence of DPPH is consistent with this hypothesis. When no radical scavenger is used, the multilayered modification predominantly arises from electroreduction of diazonium ions followed by the classical radical mechanism. Film growth is self-limited for thickness exceeding 5 nm due to a negligible rate of reduction of diazonium ion.

In the case of the surface modified with D-CO₂H, the C 1s signal located at 288 eV, assigned to the + III oxidized state of the carboxy function, unambiguously demonstrates the functionalization. The N 1s signal, located at 400 eV, reveals the presence of azo links in the layer. By calculating the ratio between N 1s and C 1s(288 eV) signals, the proportion of Ar-CO₂H functions grafted through azo links for the layer prepared without DPPH was estimated to be 13%. This result is consistent with that extracted from data obtained by Baranton et al. on Ar-CO₂H modified glassy carbon (8%).²⁴ When DPPH is added, this percentage increases to 30%. The film being multilayered in both cases, the determination of the azo links location is almost impossible, unless techniques such as secondary ion mass spectrometry (SIMS), is used in dynamic mode.²² Without radical trap, the multilayer formation evidenced by EQCM and AFM can mainly be attributed to the radical polymerization (route a) as it is the case for D-NO₂ and D-CF₃. In the presence of DPPH, the electronic properties of the carboxy group have to be considered to explain the layer growth. CO₂H is a moderately deactivating group for electrophilic addition and does not allow the reaction, under homogeneous (solution) conditions, with diazonium ions. Consequently, polymerization following route b remains possible but unlikely. Polymerization following route c appears more favorable because the electrophilic character of an aryl carbocation is higher than that of a diazonium ion and could be sufficient to react with a moderately deactivated ring. The approximate doubling of the azo group proportion while the film thickness halves when DPPH is added to the grafting solution could then be explained by azo links mainly bonding Ar-CO₂H groups to the surface, rather than within the film, as observed for Ar-NO₂ and Ar-CF₃ layers.

For D-CH₂Cl modified surfaces, the Cl 2s signal confirms the grafting. The chlorine surface concentration appears surprisingly low in both layers prepared without and with DPPH (2.1 and 0.8% respectively) despite the high surface coverage measured by EQCM, the large thickness measured by AFM and the strong blocking behavior highlighted during the grafting (see the Supporting Information Figure S1). No clear explanation was found but one suggestion to explain this result

and the anomalously high oxygen percentage (based on film thickness) is a partial hydrolysis of the chloromethyl functions into hydroxyl groups under the reductive conditions of the prolonged electrografting.^{35,36} Assuming, for simplicity, that all O in the D-CH₂Cl film arises from hydrolysis of CH₂Cl groups, the (Cl 2s + O 1s)/N 1s ratio allows the proportion of Ar-CH₂Cl and Ar-CH₂OH groups attached through azo links to be estimated. Calculations give 9% of Ar-CH₂Cl and Ar-CH₂OH groups bonded via azo links when the grafting is carried out without DPPH and 7% when DPPH is used (note that the latter value is expected to be an underestimate because surface O is expected to contribute to the XPS signal from the thinner film). Chloromethyl and hydroxymethyl groups are considered to be neutral for aromatic electrophilic substitution activation since the electron withdrawing effect of chlorine and oxygen atoms is counterbalanced by the inductive effect of the methylene group. The low proportion of Ar-CH₂Cl and Ar-CH₂OH bonded via azo links and the higher electrophilicity of dediazoniated cations compared to diazonium cations are consistent with the predominance of route c. Furthermore, considering the thickness of the layers, the small difference between the measured proportion of azo-linked groups without and with DPPH is not surprising if we assume that the electrochemical reduction of D-CH₂Cl becomes very limited when the layer reaches 5–6 nm thickness. This means that there should be no radicals being generated during film growth (in the absence of DPPH) beyond 5–6 nm. Consequently, for the outermost ~10–12 nm of the 17 nm thick Ar-CH₂Cl/Ar-CH₂OH film grown in the absence of DPPH, the growth mechanism should be the same nonradical mechanism as in the presence of DPPH. Assuming that XPS only probes the outermost ~10 nm of the film, the similar composition of the films grown with and without DPPH is to be expected.

For Ar-OCH₃ modified surfaces, the increase of the oxygen atomic percentage (15% and 14% for modified surfaces without and with DPPH, respectively) compared to that of a bare carbon surface (i.e., 11%) is consistent with the functionalization. The atomic percentage of nitrogen involved in azo links (calculated from the N 1s(400 eV) signal) was found equal to 1.2% for the layer prepared without radical scavenger and 1.4% for the layer prepared with scavenger. It can be assumed, as for the Ar-CH₂Cl modified surface, that the outermost 10 nm of the Ar-OCH₃ film grown without DPPH will mostly have grown via a nonradical mechanism and should present a similar composition to the film formed in the presence of DPPH. The methoxy group is a strongly activating group for electrophilic substitution but the low electrophilicity of the diazonium involves low reactions rates compared to that of -OH or -NH₂ groups that are commonly used for azo coupling under homogeneous conditions. Furthermore, the methoxy group can strongly stabilize the dediazoniated carbocation. Considering those points and the low nitrogen atomic percentage measured, the multilayer obtained could consequently be mainly due to route c.

Considering the hypothesis of a grafting efficiency promoted by the substituent activation, the results agree with the continuous growth process reported by Kariuki et al.³⁷ for the deposition of diethylaniline and Simons et al. for the deposition of aminophenyl films.³⁸ Indeed, amino substituents are also known to strongly activate aromatic positions for electrophilic substitutions due to the stabilizing mesomeric effect produced on the cationic transition state.

CONCLUSION

In view of the results presented, the grafting behavior of aryldiazonium salts is strongly dependent on the substituent in the para position on the aryl ring, suggesting that the influence of secondary mechanisms proposed by several authors is more important than typically acknowledged.^{22,23} For diazonium salts having strongly electron withdrawing substituents, the grafting is only governed by the widely recognized radical process. For diazonium ions substituted by a less electron withdrawing group (i.e., CO₂H) the layer growth can occur by secondary mechanisms in addition to the radical process but their impact remains limited. In the case of neutral or activating groups, thick films can be grafted via secondary mechanisms. This substituent effect points to polymerization via an electrophilic aromatic substitution mechanism by diazonium ion or dediazoniated carbocation on already grafted groups. A consequence of this result is that the control of the layer growth via the use of radical scavenger will be dependent on the substituent on the diazonium ion, a monolayer functionalization being only possible by the use of withdrawing substituents. More generally, this study significantly advances understanding of the mechanism of film formation from diazonium salt solutions. The results indicate that, through careful selection of the diazonium ion derivative, thick films can be grafted under conditions where reduction of the diazonium ion is not possible, for example at nonconducting substrates or at conducting substrates once the grafted film prevents further reduction of diazonium ions and production of radicals.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12565.

Current–time curves recorded at -0.8 V for the electrografting of the diazoniums on PPF (Figure S1) and AFM depth profiles of scratched modified PPF after grafting with diazonium salts (Table S1) (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tony.breton@univ-angers.fr.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS France), the “Agence Nationale de la Recherche” (ANR France), the “Région des Pays de la Loire” (France), and the MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology.

REFERENCES

- (1) Belanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995–4048.
- (2) Michel, D.; Rachid, H.; Jean, P.; Michel, S. J. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.

- (3) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201–207.

- (4) Adenier, A.; Barré, N.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Study of the Spontaneous Formation of Organic Layers on Carbon and Metal Surfaces from Diazonium Salts. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4801–4812.

- (5) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491–501.

- (6) Bernard, M.-C.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3450–3462.

- (7) Ranganathan, S.; Steidel, L.; Anariba, F.; McCreery, R. L. Covalently Bonded Organic Monolayers on a Carbon Substrate: A New Paradigm for Molecular Electronics. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 491–494.

- (8) Liu, G.; Böcking, T.; Gooding, J. J. Diazonium Salts: Stable Monolayers on Gold Electrodes for Sensing Applications. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 335–344.

- (9) Weissmann, M.; Baranton, S.; Clacens, J.-M.; Coutanceau, C. Modification of Hydrophobic/Hydrophilic Properties of Vulcan Xc72 Carbon Powder by Grafting of Trifluoromethylphenyl and Phenyl-sulfonic Acid Groups. *Carbon* **2010**, *48*, 2755–2764.

- (10) Coughon, C.; Boisard, S.; Cador, O.; Dias, M.; Levillain, E.; Breton, T. A Facile Route to Steady Redox-Modulated Nitroxide Spin-Labeled Surfaces Based on Diazonium Chemistry. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4555–7.

- (11) Chausse, A.; Chehimi, M. M.; Karsi, N.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 392–400.

- (12) Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4541–4549.

- (13) deVilleneuve, C. H.; Pinson, J.; Bernard, M. C.; Allongue, P. Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111). *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2415–2420.

- (14) Adenier, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2021–2029.

- (15) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20*, 5038–5045.

- (16) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching”. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837–3844.

- (17) Combellas, C.; Jiang, D.-e.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 286–293.

- (18) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noel, J. M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group to Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

- (19) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; et al. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5520–5535.

- (20) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.
- (21) Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Covalently Anchored Carboxyphenyl Monolayer Via Aryldiazonium Ion Grafting: A Well-Defined Reactive Tether Layer for on-Surface Chemistry. *Langmuir* **2014**, *30*, 7104–11.
- (22) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.
- (23) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805–6813.
- (24) Baranton, S.; Bélanger, D. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401–24410.
- (25) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T., Electrografting Via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 290510.1021/cm401512c
- (26) Breton, T.; Levillain, E.; Menanteau, T.; Downard, A. J. Evidence of Monolayer Formation from Diazonium Grafting with Radical Scavenger: Electrochemical, Afm and Xps Monitoring. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13137.
- (27) Coulon, E.; Pinson, J.; Bourzat, J.-D.; Commerçon, A.; Pulicani, J. P. Electrochemical Attachment of Organic Groups to Carbon Felt Surfaces. *Langmuir* **2001**, *17*, 7102–7106.
- (28) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- (29) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond During the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2119–2127.
- (30) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28*, 11767–11778.
- (31) Dickinson, J. D.; Eaborn, C. 608. The Reactivities of Substituted Benzophenones in Oxime Formation. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3036–3040.
- (32) Swain, C. G.; Sheats, J. E.; Harbison, K. G. Evidence for Phenyl Cation as an Intermediated in Reactions of Benzenediazonium Salts in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 783–790.
- (33) Canning, P. S. J.; McCrudden, K.; Maskill, H.; Sexton, B. Rates and Mechanisms of the Thermal Solvolytic Decomposition of Arenediazonium Ions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2735–2740.
- (34) Gautier, C.; Ghodbane, O.; Wayner, D. D. M.; Bélanger, D. Modification of Glassy Carbon Electrodes by 4-Chloromethylphenyl Units and D-Glucosaminic Acid. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 6327–6334.
- (35) Wang, H.; He, L.; Sui, G. J.; Lu, J. X. Electrocatalytic Reduction of Phch2br on a Ag-Y Zeolite Modified Electrode. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 42663–42665.
- (36) de Souza, R. F. M.; Laurent, M.; Leonel, E.; Cachet-Vivier, C.; de Souza, C. A.; Areias, M. C. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M. Electrochemical Reduction of Benzyl Chloride on Silver, Graphite and Silver/Graphite Powder Macroelectrodes. *Electrochim. Acta* **2015**, *167*, 105–111.
- (37) Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes Via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir* **2001**, *17*, 5947–5951.
- (38) Simons, B. M.; Lehr, J.; Garrett, D. J.; Downard, A. J. Formation of Thick Aminophenyl Films from Aminobenzenediazonium Ion in the Absence of a Reduction Source. *Langmuir* **2014**, *30*, 4989–96.

Thèse de Doctorat

Thibaud MENANTEAU

Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via le piégeage radicalaire

Control of the grafting by diazonium salt reduction using radical scavenger

Résumé :

La fonctionnalisation de surface par réduction de précurseurs diazoniums est une puissante méthode de fonctionnalisation de surface. Cependant, bien que cette approche permette l'obtention de matériaux robustes, elle reste encore mal maîtrisée et conduit systématiquement à l'élaboration de films organiques épais, non reproductibles, et structurellement désorganisés. Dans ce contexte, nous avons développé une méthodologie permettant le contrôle du greffage dans le but de réaliser des matériaux organisés et reproductibles. Basée sur l'utilisation de piègeur de radicaux, cette méthode a permis l'obtention d'une monocouche sur un substrat carboné. La stratégie de contrôle a ensuite été exploitée pour bloquer sélectivement le mécanisme radicalaire et évaluer le rôle des mécanismes non-radicalaires dans le processus de greffage. Cette étude a permis une meilleure caractérisation du processus de greffage et mis en lumière l'impact du substituant du précurseur diazonium sur le processus de croissance du film organique. L'exploitation de ces connaissances a été mise à profit via la réalisation d'une plateforme monocouche multifonctionnelle. L'étude des relations structures/propriété a révélé des performances accrues en matière de transfert électronique et d'électrocatalyse. Pour finir, la transposition de la méthode de contrôle à un greffage de type spontané a fourni un résultat similaire à celui observé pour le greffage électro-induit. L'approche a été validée par l'optimisation des performances d'un supercondensateur réalisé à base de matériaux carbonés dispersés.

Mots clés :

Fonctionnalisation de surface, sels de diazonium, contrôle du greffage, piègeur de radicaux, mécanisme de greffage, plateforme monocouche multifonctionnelle, post-fonctionnalisation, supercondensateur

Abstract :

The surface functionalization by diazonium salt reduction is a powerful grafting method. However, despite that this approach allows the preparation of robust materials, it leads to thick and unorganized organic films. In this context, we have developed a method allowing the grafting control in order to obtain films having controlled thickness. Based on the use of radical scavengers, this method gives access to monolayer formations on carbon substrates. The control strategy was then exploited to selectively block the radical grafting mechanism and allows to assess the role of non-radical mechanisms in the process. This study provided a better understanding of the layer growth, highlighting the impact of precursor substituent. This knowledge has been used to elaborate a multifunctional platform monolayer. The establishment of structure/properties relationships revealed better performances for electronic transfert and electrocatalysis. Finally, the control method was transposed to the spontaneous grafting and gives similar results than those obtained for the electrochemical one. This approach was validated by the performance optimization of supercapacitor made of carbon powder.

Key Words :

Surface functionalization, diazonium salts, grafting control, radical scavenger, grafting mechanism, monolayer multifunctional platform, post-functionalisation, supercapacitor