

de petites quantités de matière entre les deux éléments frottés. Plusieurs expériences récentes, que nous allons décrire, tentent de répondre à ces questions et de donner une description du phénomène.

L'une des raisons pour lesquelles les progrès se sont fait attendre est le manque de motivation : la plupart des travaux sur la triboélectricité visent le développement de nouvelles techniques, contexte où la compréhension des mécanismes d'échange de charges n'est pas perçue comme indispensable.

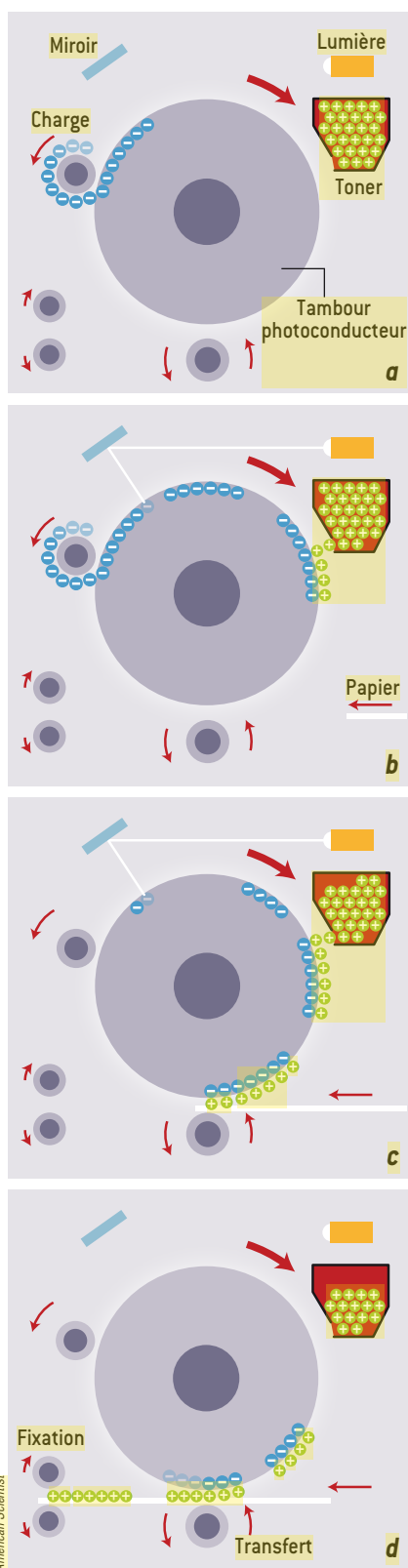
Les photocopieuses et les imprimantes laser figurent parmi les principales applications de la triboélectricité. Ces dispositifs ont été introduits par la Société *Xerox* et développés aussi par *Kodak* (voir l'encadré page ci-contre). Dans une photocopieuse, le toner (formé de microsphères en plastique contenant l'encre) et la surface d'un cylindre, le « tambour », acquièrent par triboélectricité des charges opposées (voir la figure 2). La lumière réfléchie par les parties blanches de la feuille à copier neutralise certaines zones du tambour photoconducteur. En effet, celui-ci devient un meilleur conducteur électrique quand il est exposé à la lumière et, par conséquent, les zones illuminées se déchargent. Le toner se fixe uniquement sur les parties chargées du tambour, qui dépose les billes d'encre sur le papier. Une unité chauffante fait fondre les billes et fixe l'encre sur la feuille.

Un domaine délaissé

On a d'abord pensé qu'une compréhension des mécanismes fondamentaux de la triboélectricité faciliterait la conception des machines. Mais on a fini par délaissé ces recherches quand on a obtenu des appareils performants, alors qu'on ignorait toujours tout des transferts d'électrons et d'ions à l'œuvre dans les mécanismes triboélectriques.

Les premières études du phénomène se sont inspirées des connaissances acquises sur les métaux. L'échange de charges par contact, dans ce cas, résulte du transfert d'électrons. Au sein d'un métal, une partie des électrons sont libres, ce qui facilite leur transfert. Mais ce modèle s'applique-t-il aux matériaux isolants, dépourvus d'électrons libres ?

On a trouvé des preuves de transfert d'électrons ainsi que d'ions dans des conditions expérimentales particulières, mais ces données sont peu nombreuses et souvent contradictoires. Récemment, de nouvelles



2. LE TAMBOUR D'UN PHOTOCOPIEUR est photoconducteur et chargé négativement (a). Les zones chargées du tambour qui sont éclairées deviennent neutres et ne sont pas imprimées (b). Du toner, de charge positive, est attiré vers les zones négatives du tambour (c), puis transféré sur le papier (d).

recherches ont montré que l'échange de charges peut aussi résulter du transfert physique de minuscules quantités de matériau de surface d'une substance à l'autre. On commence tout juste à comprendre comment cela se déroule au niveau moléculaire. Plusieurs mécanismes semblent à l'œuvre, en fonction de la composition des matériaux et des conditions expérimentales dont les rôles restent à éclaircir.

Un transfert d'électrons libres ou d'ions ?

Considérons le contact entre un métal et un polymère isolant. On avait observé que la densité de charges créée sur le polymère est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour arracher des électrons au métal. Ce résultat était présenté comme la preuve d'un mécanisme de transfert d'électrons (voir la figure 3). Cependant, cette relation n'est pas toujours vérifiée, ce qu'on attribuait au grand nombre de variables impliquées et à la possibilité que plusieurs mécanismes simultanés soient en jeu.

Pour les transferts de charge entre deux isolants, les physiciens ont développé des théories inspirées du mécanisme de transfert d'électrons, sans préciser la nature des charges. Ces théories n'ont eu qu'un succès limité dans le calcul de l'énergie nécessaire pour arracher des charges aux isolants. Elles en ont eu davantage pour expliquer que, dans certains cas, l'échange de charges est limité par le champ électrique créé. En d'autres termes, comme l'accumulation de charges crée un champ électrique, elle est limitée par la rigidité diélectrique de l'air ambiant, qui correspond à la valeur maximale du champ électrique que l'air peut supporter avant que ses molécules soient ionisées. Au-delà de cette limite, l'air devient conducteur et une décharge électrique se produit.

L'approche des physiciens s'est révélée insuffisante et c'est dans d'autres domaines, en particulier en chimie, que de nouvelles idées ont émergé. Dans les années 1990, deux décennies après la découverte par la Société *Kodak* que des sels d'ammonium amélioraient la charge électrique de l'encre en poudre des photocopieuses, l'idée des ions mobiles s'est imposée comme une explication possible de l'effet triboélectrique (voir la figure 4). Selon cette conception, un ion mobile est libre de passer d'une surface à une autre parce qu'il a un « contre-ion », de charge opposée, qui est soit beaucoup

plus gros et moins mobile, soit attaché à un polymère. Mais le moteur de la séparation des charges ioniques reste à élucider.

Un échange de charges peut aussi se produire quand les polymères ne contiennent pas d'ions mobiles, auquel cas un mécanisme supplémentaire doit intervenir. En 2008, Logan McCarty et George Whitesides, de l'Université Harvard, ont proposé l'hypothèse que dans la mince couche d'eau qui sépare les deux polymères, les molécules d'eau se dissocient et les ions hydroxyde (OH^-) s'adsorbent sur l'une des surfaces.

Reste que des expériences réalisées en 2011 par Bartosz Grzybowski et ses collègues de l'Université Northwestern ont montré que l'échange de charges peut avoir lieu entre deux polymères non ioniques en l'absence totale d'eau. Cela indique donc l'existence d'un mécanisme distinct à la fois de celui proposé avec les ions hydroxyde et de celui par transfert d'ions. L'ensemble des diverses observations suggère que différents mécanismes sont en jeu et se manifestent selon les matériaux ou les conditions du contact.

Des échanges de matière

Dans l'expérience de B. Grzybowski, quel pouvait être le mécanisme en jeu s'il ne s'agissait ni d'électrons ni d'ions ? Un troisième scénario est apparu ces dernières années, grâce aux outils d'analyse électrique, chimique et électrochimique des surfaces. Il correspond à un transfert de matière et de charges entre les surfaces lors de l'application d'une force mécanique importante (contacts impliquant une pression, un frottement ou un cisaillement).

On sait depuis longtemps que le contact d'un polymère avec un autre matériau peut avoir pour effet de transférer une partie du polymère d'une surface à l'autre. En 2011, à l'aide de la microscopie à sonde de Kelvin (une technique d'analyse à haute résolution des propriétés électriques d'une surface), B. Grzybowski et son équipe ont prouvé que quand deux polymères sont pressés l'un contre l'autre, puis séparés, le transfert de matériau peut s'accompagner d'un échange de charges à l'échelle nanométrique. Depuis des siècles, on supposait que les charges acquises par contact sur chaque surface étaient homogènes, l'une des surfaces étant uniformément positive et l'autre uniformément négative. L'équipe de B. Grzybowski a montré que, bien que chaque surface développe une charge nette

L'AUTEUR



Meurig WILLIAMS a travaillé sur la triboélectricité au Centre de recherche Webster

de la Société Xerox à New York. Il détient 11 brevets américains.

Article publié avec l'aimable autorisation de *American Scientist*.

soit négative, soit positive, elle présente en fait une mosaïque aléatoire de régions de taille nanométrique et diversement chargées, la charge nette étant égale à la somme algébrique des charges de chacune de ces régions (voir la figure 6). Cette découverte signifie que davantage d'éléments chargés sont échangés qu'on ne le supposait auparavant : environ 100 fois plus.

Diverses techniques de spectroscopie et d'analyse chimique des surfaces ont révélé la présence d'espèces oxydées, dont on pense qu'elles sont responsables de la charge. Ce mécanisme de transfert de matériau a représenté une avancée décisive en cela qu'il était le premier à s'écarter des scénarios de transfert d'électrons ou d'ions. En outre, une description du mécanisme permet de comprendre le déroulement du transfert de charges. En pressant deux polymères

Xerox et Kodak, un duel de brevets

Les premiers photocopieurs Xerox ont été introduits dans les années 1960. Ils reposent sur le procédé nommé électrophotographie, breveté en 1942 par Chester Carlson. Celui-ci proposa son brevet à Kodak qui refusa, et le vendit finalement à Xerox.

Pour fonctionner, le photocopieur est composé d'un cylindre dont certaines zones ont été chargées électriquement. Le toner, encre sous forme de poudre, est aussi chargé, de signe opposé à celui du cylindre. Ainsi, seules les régions chargées du cylindre attirent l'encre, laquelle est ensuite déposée sur le papier.

Le toner est chargé par le contact avec des « porteurs », des billes de 100 micromètres de diamètre enduites en partie de polymères. Les compositions du toner et du porteur sont choisies pour obtenir le meilleur effet triboélectrique possible.

La conception des premiers photocopieurs Xerox était empirique, sans compréhension théorique de la triboélectricité, avec des résultats de qualité médiocre. Au début des années 1970, quand l'auteur s'est intéressé au phénomène, certaines innovations ont permis

d'améliorer le rendu des copies. Mais, à la même époque, la Société Kodak avait déposé plusieurs brevets dans ce domaine d'activité. Au sein de Xerox, une équipe fut constituée (dont faisait partie M. Williams) pour étudier la possibilité que Kodak se lance sur ce marché. M. Williams avait en charge l'étude du toner et avait conclu que Kodak était prêt à entrer sur le marché des photocopieurs, contre l'avis général de l'équipe.

En 1975, Kodak lançait son premier copieur, l'*Ektaprint*, avec une qualité d'impression supérieure. Pourquoi une telle différence ? La technologie adoptée par Kodak était très différente de celle utilisée par Xerox. Mais le point crucial

identifié par l'auteur était la nature des porteurs dans le toner. Le choix de Kodak a porté sur des charges positives dans le toner, par opposition à des charges négatives chez Xerox. En effet, les chimistes de Kodak ajoutaient des sels d'ammonium quaternaire (constitué d'un cation d'azote lié à quatre groupes hydrocarbonés) qui permettaient de mieux engendrer et contrôler les charges positives dans le toner. Le résultat était une qualité d'impression bien supérieure.

Rapidement, Xerox se rendit compte qu'il fallait utiliser la technologie développée par son concurrent. L'étude précise du système de Kodak conduisit Xerox à déposer plusieurs brevets directement inspirés de ceux de Kodak entre 1980 et 1987.

Cependant, Kodak n'a jamais contesté ces brevets, fondés sur ses propres inventions, qui ont permis à Xerox de fabriquer les photocopieurs de meilleure qualité et ainsi dominer le marché.

Dès lors que Xerox avait mis au point des appareils fournissant une bonne qualité de copies, la motivation pour étudier les mécanismes de la triboélectricité prit fin.



© Shutterstock/Maksym Bondarchuk