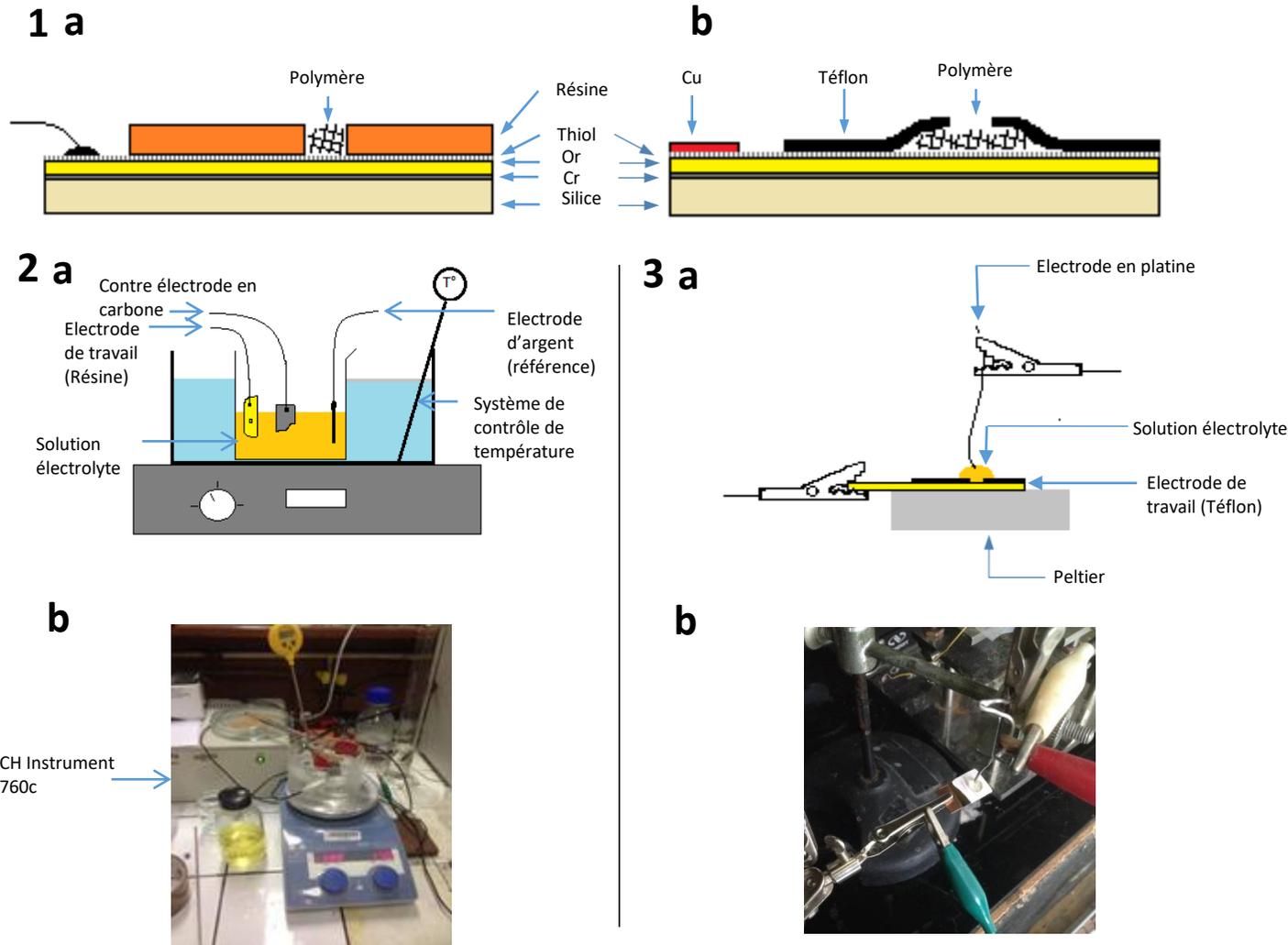
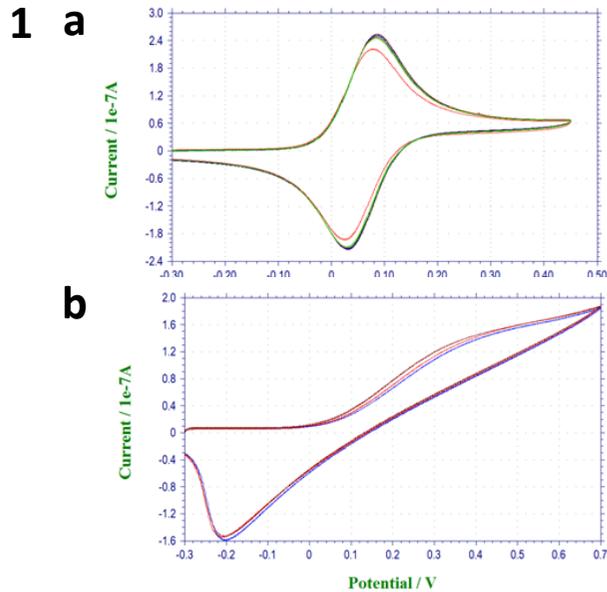


Figure 1: Dispositif expérimental



1, Fabrication de deux types d'électrodes. Elles sont réalisées via un dépôt de Cr puis Or sur une plaque de silice suivi d'une étape de thiolisation permettant l'accrochage d'un polymère thermosensible (transition autour de 20°C). **a**, Une étape de lithographie permet de faire un masque en résine Su-8 2002 et enfin le polymère est déposé par spin coating. **b**, Le polymère est déposé plus largement, on y appose un film percé en téflon avec une ouverture contrôlée. **2, a**, Montage expérimental à trois électrodes pour la mesure du courant. Electrode de travail en or de type résine, contre électrode en carbone et électrode de référence en argent. Les électrodes sont placées dans une solution contenant des électrolytes pouvant conduire le courant. Un bain marie permet de travailler autour de 40°C et un bain de glace autour de 0°C. **b**, L'acquisition se fait par le module *Electrochemical Analyser* et le logiciel *chi760C* (CH Instruments) qui permet de programmer des cycles voltamétrique puis de tracer la courbe intensité-potential correspondant à la réponse du système. **3, a, b**, Montage expérimental de mesure du courant pour les électrodes de type téflon. La solution d'électrolytes est déposée sous forme de goutte sur l'électrode de travail et dans laquelle trempe une électrode de platine qui assume à la fois le rôle d'électrode de référence et de contre électrode. Pour modifier la température l'électrode de travail peut être posée sur un module Peltier qui permet de travailler autour de 5°C.

Figure 2: Mise en évidence de l'effet thermosensible du polymère par mesure électrochimique



1, a, Mesure de la reproductibilité de la mesure électrochimique sur une plaque d'or thiolisée sans polymère (type téflon) à température ambiante dans une solution de FcMeOH à 1mM. Balayage en tension entre -0.3V et 0.5V, lavage à l'eau du système entre les mesures. Le pic supérieur correspond à l'oxydation de FcMeOH et le pic inférieur à la réduction. Les courbes se superposent très bien, le système or thiolisé permet la répétabilité de la mesure. **b**, On répète ensuite l'expérience sur une électrode d'or thiolisée avec un polymère Degma 10%, avec balayage en tension entre -0.3V et 0.7V pour mieux voir la courbe d'oxydation déformée par la membrane. Les courbes se superposent bien, il y a répétabilité des expériences pour le système avec Degma 10%. **2**, Influence de la température. **c**, Mesure de l'effet de la température sur le courant traversant une plaque d'or thiolisée sans polymère dans une solution de FcMeOH. Balayage en tension entre -0.3V et 0.7V, pour des températures de 5°C, 9°C et 14°C. Lorsque la température augmente les porteurs de charge sont plus mobiles et l'intensité du courant mesuré augmente. **d**, On répète ensuite l'expérience sur une électrode d'or thiolisée avec un polymère thermosensible Degma 10% à 5°C (rouge et gris), 14°C (vert et bleu épais) et 22°C (marron et bleu fin). Lorsque la température augmente, l'intensité du courant mesuré diminue significativement (divisée par 6 entre les extrêmes) ce qui indique une contraction du polymère thermosensible et une diminution incidente de sa perméabilité. Cet effet est bien spécifique au polymère.

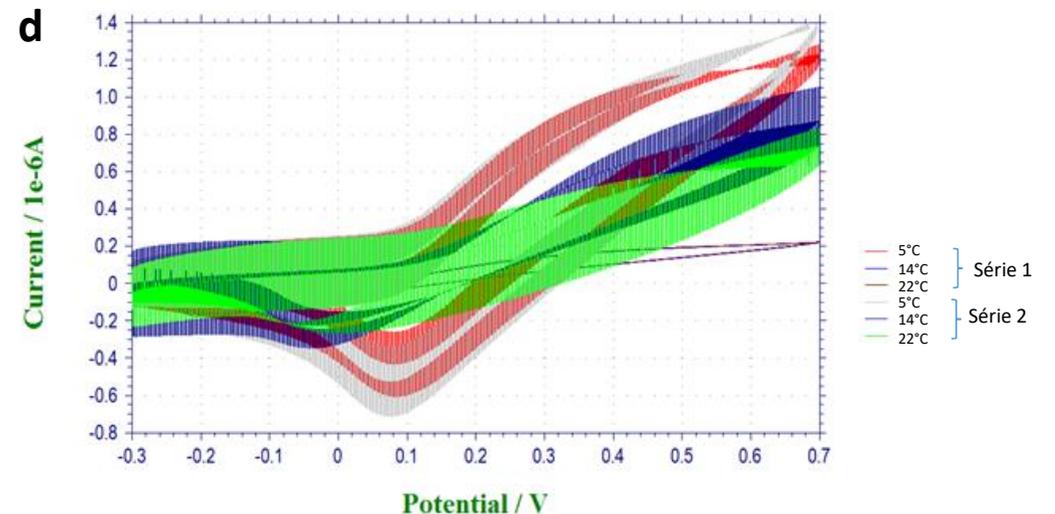
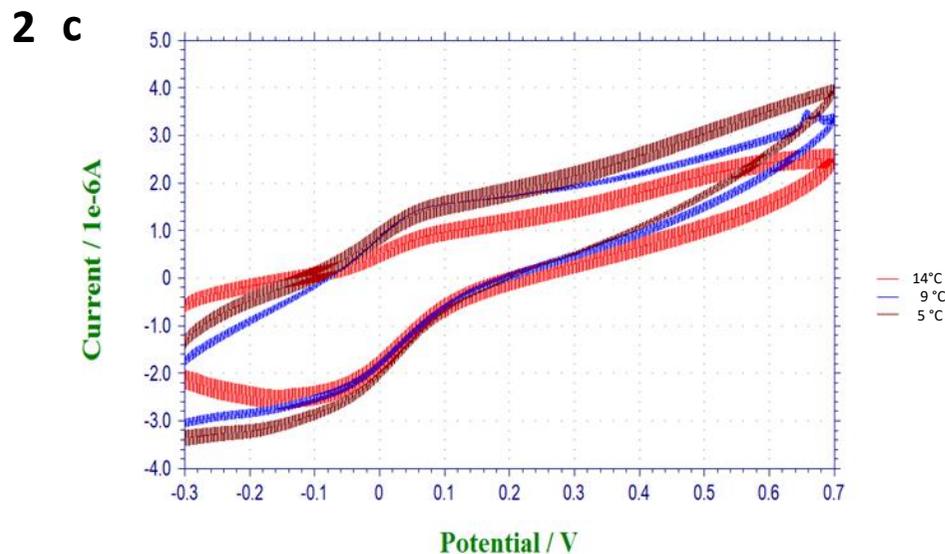
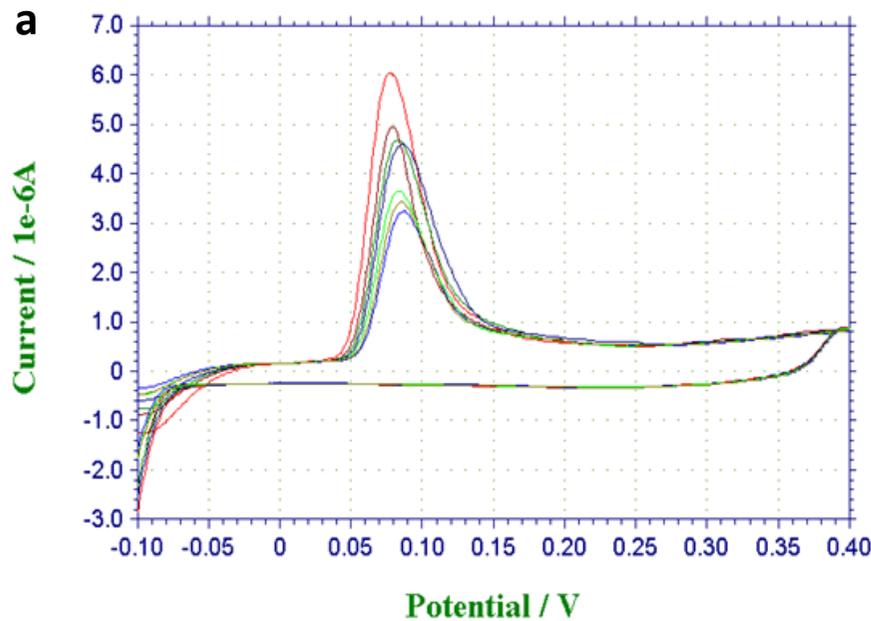


Figure 3: Limitations de la méthode de mesure



Effet des lavages sur la rétention

a, Mesure du courant traversant une plaque d'or thiolisée de type résine avec Degma 10% dans une solution de NaCl après expériences dans FcMeOH. Balayage en tension de -0.1V à 0.4V, les mesures sont faites à 17°C, régulièrement sur 45 minutes et sans nettoyage entre elles. La présence du pic caractéristique de FcMeOH à 0,08V en l'absence de cette espèce en solution indique sa rétention par le système. **b**, Mesure de l'effet de différents lavages sur la rétention d'une électrode d'or thiolisée de type résine avec Degma 10% dans une solution de NaCl après expériences dans FcMeOH. Balayage de -0.1V à 0.4V, et mesures à 20°C. Lorsqu'on répète les mesures sans agir sur le système, l'intensité du pic de rétention diminue car FcMeOH n'est pas réduit après avoir été oxydé. On essaie de réduire le FcMeOH en allant jusqu'à -0.3V (flèche 1), et l'intensité du pic de rétention augmente. On lave l'électrode d'or avec de l'eau à 0°C (flèche 2), et on observe une nette augmentation de l'intensité du pic de rétention car la membrane a pu être ouverte par la basse température et plus de FcMeOH a pu atteindre l'électrode et être oxydé. Enfin on lave avec des tampons acide/base à 20°C, ce qui n'a presque aucun effet sur le pic de rétention. **c**, Etude de la rétention par le thiol. La courbe 1 correspond à la mesure dans KCl à 100mM avant mise en contact de l'électrode de type téflon avec le FcMeOH. Après mise en contact avec FcMeOH on voit qu'on a un pic dû à la rétention des ions FcMeOH (courbe 2 et 3). Le thiol est donc en partie responsable de la rétention mais on ne peut pas exclure un possible effet des autres constituants de l'électrode.

