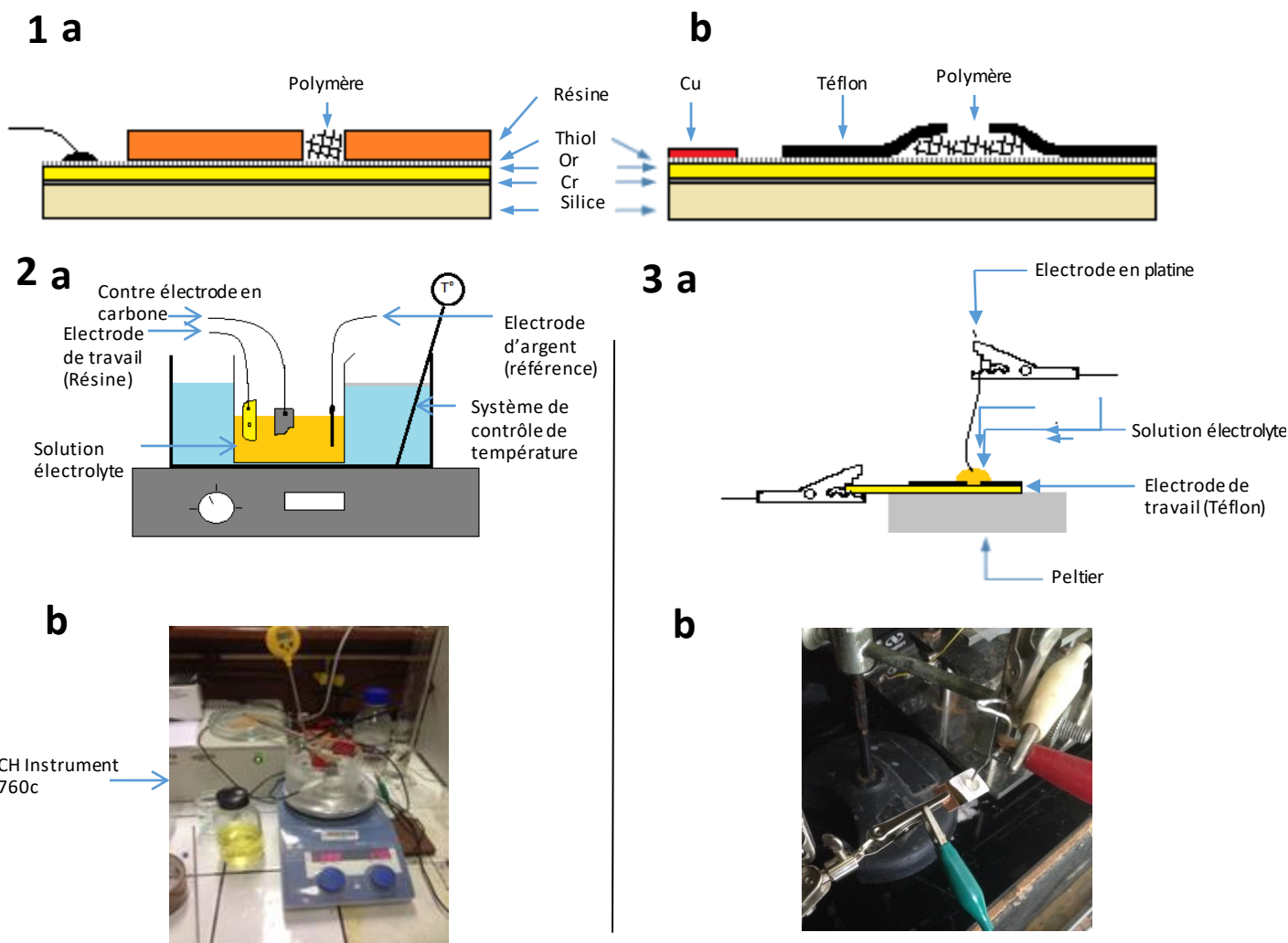
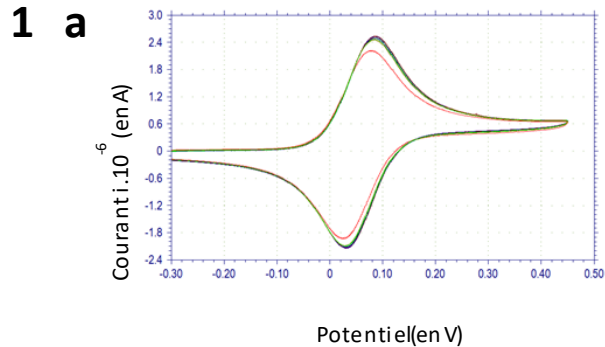


# Figure 1: Dispositif expérimental

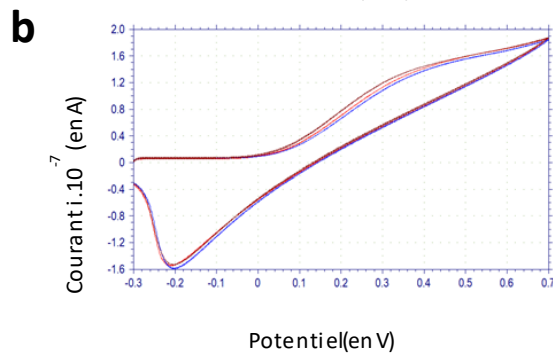


**1**, Fabrication de deux types d'électrodes d'étude du polymère thermosensible (transition autour de 20°C). **a**, Une étape de lithographie permet de faire un masque en résine avant le dépôt du polymère. **b**, Le polymère est déposé puis il est recouvert d'un film en téflon comportant une ouverture. **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 électrolyte conduisant le courant et sous contrôle. **b**, Acquisition de la courbe intensité-potential correspondant à la réponse du système à des cycles voltamétriques. **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. Le contrôle de la température se fait via un module Peltier

## 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. 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 donc la répétabilité de la mesure. **b**, On répète ensuite l'expérience sur une électrode d'or thiolisée avec un polymère Degma, on voit 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 (type téflon) dans une solution de FcMeOH pour des températures de 5°C (rouge), 9°C (bleu) et 14°C (marron). 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.

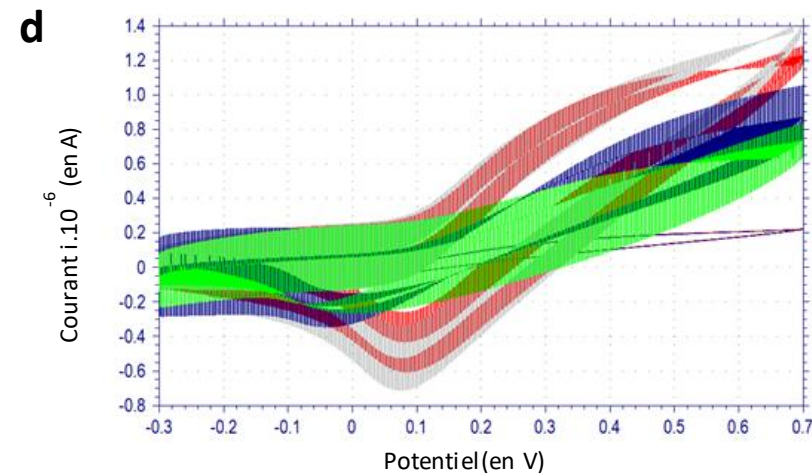
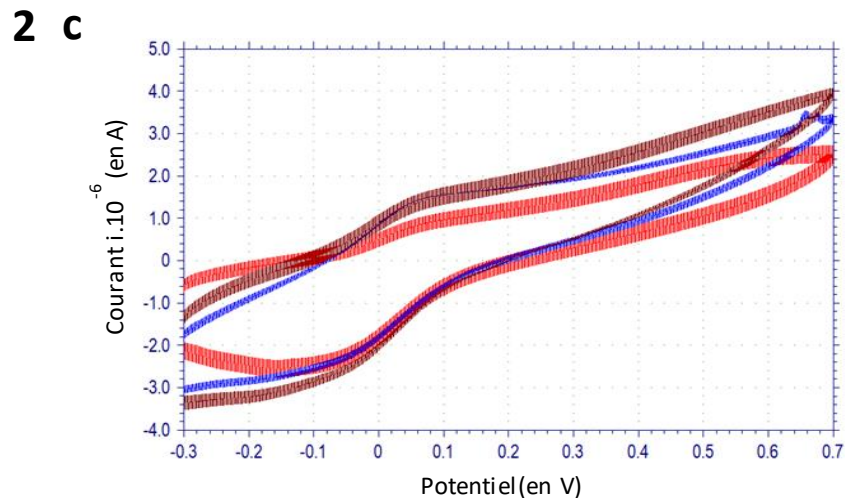
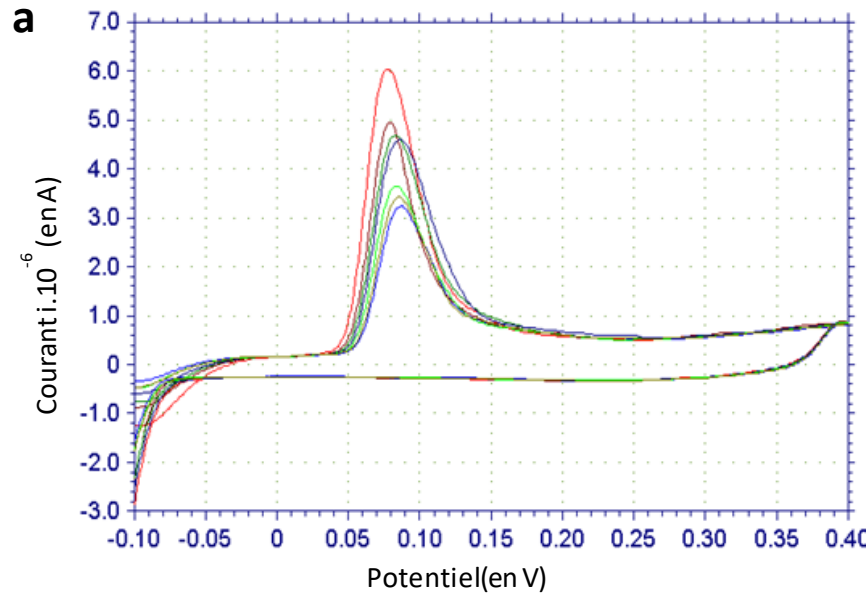
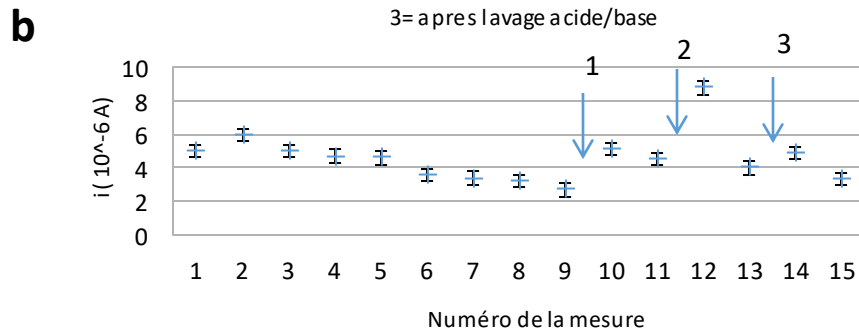


Figure 3: Limitations de la méthode de mesure



Effet des lavages sur la rétention

1= après réduction à  $-0,3V$ ; 2= après lavage à  $0^{\circ}C$ ;  
3= après lavage acide/base



**a**, Mesures successives du courant traversant une plaque d'or thiolisée de type résine avec Degma 10% dans une solution de NaCl après expériences dans FcMeOH. La présence du pic caractéristique de FcMeOH à  $0,08V$  en l'absence de cette espèce dans la 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. 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 (flèche 1), et l'intensité du pic de rétention augmente. On lave l'électrode d'or avec de l'eau à  $0^{\circ}C$  (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, ce qui n'a presque aucun effet sur le pic de rétention. **c**, Etude de la rétention par le thiol. La courbe rouge correspond à la mesure dans KCl 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 bleue et marron). 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.

