



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Strasbourg I Louis Pasteur
Soutenue publiquement le 30 novembre 2007

Discipline : chimie physique

**Mécanismes de construction de films
multicouches de polyélectrolytes :
relations entre les régimes linéaire et
exponentiel et la perméabilité aux ions
multivalents.**

Nicolas LAUGEL
Institut Charles Sadron UPR 00022

Composition du jury :

Rapporteur externe	:	Liliane GUERENTE
Rapporteur externe	:	François MEMBREY
Rapporteur interne	:	Serge VILMINOT
Examineur	:	Gero DECHER
Codirecteur de thèse	:	Pierre SCHAAF
Directeur de thèse	:	Vincent BALL

Les mages savaient depuis toujours que l'observation modifie l'objet observé. Ils oubliaient parfois qu'elle modifiait aussi l'observateur.

Terry Pratchett

Remerciements

La réalisation d'un projet professionnel de l'ampleur d'une thèse ne va pas sans un cadre scientifique et relationnel adéquat. Je souhaite marquer ma profonde reconnaissance par ces quelques mots à toutes les personnes qui m'ont aidé à différents degrés au cours de ces trois années.

Jean-Claude Wittmann et Jean-François Legrand ont été successivement directeurs de l'Institut Charles Sadron, au sein duquel j'ai été parfaitement accueilli. Jean-Claude Voegel est le directeur de l'Unité 595 de l'INSERM, auprès de laquelle j'ai également été amené à travailler. Qu'à travers eux soient remerciées toutes les personnes de ces deux entités qui m'ont aidé par leur savoir-faire dans des domaines divers.

Vincent Ball et Pierre Schaaf ont été des directeurs de thèse exemplaires. Je leur suis très reconnaissant pour ces trois années de collaboration et tout ce qu'elles m'ont permis d'apprendre sur le plan scientifique, ainsi que pour leurs aide, soutien et conseils avisés dans la gestion d'une carrière naissante.

Liliane Guérente, François Membrey et Serge Vilminot ont accepté de participer au jury de thèse en tant que rapporteurs, Gero Decher en tant qu'examineur. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils m'ont ainsi fait et souhaite leur adresser mes remerciements pour leur travail, leurs remarques et les pistes de discussion ouvertes. Merci également pour les échanges chaleureux avant et après la soutenance que j'ai pu avoir avec chacun d'eux.

J'ai été amené au cours des trois années passées à travailler avec de nombreuses personnes. Guillaume Fleith et Eric Gonthier se sont succédé au poste de technicien au sein de l'équipe de Pierre Schaaf de l'ICS, Cosette Besson a œuvré au sein de celle de Jean-Claude Voegel à l'unité 595. Le travail, le sérieux et la bonne humeur qu'ils ont apportés ont constitué un ingrédient conséquent et indispensable à ce travail.

Patrick Kékicheff et Jean Iss m'ont initié à l'usage de l'appareil de mesure de forces. Bien que le projet entamé n'ait pas été mené à terme, cette expérience a été très enrichissante et je ne doute pas de pouvoir en tirer profit à

l'avenir.

Gero Decher a encadré le stage de master que j'ai effectué avant cette thèse. J'ai été très heureux de constater qu'il est ensuite resté disponible tout au long de cette thèse et suis reconnaissant de l'aide et du soutien qu'il m'a apportés à plusieurs occasions.

Pierre Labbé et le Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox de Grenoble m'ont accueilli quelques jours durant la première année de ma thèse, me permettant de profiter de leur savoir-faire en techniques électrochimiques. Cette expérience, ainsi que les nombreux échanges qui lui ont succédé, ont été simplement indispensables à la réalisation de toute la partie voltampérométrie cyclique dans ce travail.

S'essayer à compléter une telle liste est un exercice périlleux auquel j'éviterai de m'atteler, mais que ceux-ci et tous les autres soient remerciés pour leurs aide, conseils et expérience précieux.

Merci enfin, du fond du cœur, à tous ceux qui m'ont plus simplement côtoyé au cours des trois années. Je ne souhaite pas établir de liste de noms, gageant qu'ils se reconnaîtront. L'Amicale Bouliste Charles Sadron, le Football Club Boussingault, l'Union Ballon Ovalé de l'Orangerie, les Amis du Café Henri section quartier des XV, la Société de la Gamelle-Pissette, la Happy Hour Community et le Multiclub Qpuc-Futsal-Invisible-Expresso Du Premier sont les vénérables institutions qui ont fait pour moi de l'Institut bien plus qu'un lieu de travail.

Tous les amis avec qui j'ai pu passer du temps, les récents comme les anciens, savent sans lire ces lignes mon attachement à eux. J'espère de plus avoir encore de nombreuses occasions de leur montrer !

Merci finalement à ma famille pour son soutien sans faille. Vous êtes évidemment pour beaucoup dans la personne que je suis aujourd'hui et je vous dois énormément. Une pensée particulière pour ceux qui ne sont plus présents ici-bas, dont mon père Jean-Louis et mon grand-père Joseph, car vous ne serez pas oubliés.

Sommaire

Introduction	9
1 Revue bibliographique	15
1.1 Films multicouches de polyélectrolytes : introduction et généralités	15
1.1.1 Les revêtements des surfaces	15
1.1.2 Multicouches de polyélectrolytes	17
1.2 Construction et structure interne	21
1.2.1 Représentations utiles	21
1.2.2 Paramètres influents	23
1.2.3 Différents régimes de croissance	24
1.3 Electrochimie et films multicouches	28
1.3.1 La caractérisation des films LbL par électrochimie . . .	28
1.3.2 Applications visées	36
1.4 Films composites organiques/inorganiques	41
2 Matériel et méthodes	45
2.1 Généralités	45
2.1.1 Espèces chimiques utilisées	45
2.1.2 Protocole de nettoyage	45
2.2 Préparation des films multicouches	47
2.2.1 Méthode de trempage	47
2.2.2 Méthode de nébulisation	48
2.3 Ellipsométrie	48
2.4 Microbalance à cristal de quartz	51
2.5 Calorimétrie isotherme à titrage	54
2.6 Méthodes de caractérisation spectroscopique	56
2.6.1 UV-visible	56
2.6.2 ATR-FTIR	57
2.7 Microscopie à force atomique	58
2.8 Voltampérométrie cyclique	60

2.8.1	La cellule électrochimique	61
2.8.2	Principe de la méthode	63
2.8.3	Matériel et protocoles expérimentaux	68
3	Résultats et discussions	73
3.1	Enthalpie de complexation et régime de croissance d'un couple polyanion / polycation	73
3.1.1	Article publié	77
3.2	Electrochimie du ferrocyanure confiné dans les films (PGA- PAH) _n	84
3.2.1	Bibliographie particulière au système	84
3.2.2	Voltampérométrie cyclique du ferrocyanure confiné dans les films (PAH-PGA) _n	89
3.2.3	Contrôle sur la structure interne des films	101
3.3	Polycondensation de l'acide silicique	113
3.3.1	Article publié	117
3.4	Dépôt réactif d'une polyamine et d'un précurseur de dioxyde de titane	123
3.4.1	Article soumis à publication	127
	Conclusion et perspectives	135
	Bibliographie	140

Introduction

La quasi-totalité des interactions d'un matériau avec son environnement est une conséquence de la nature de sa surface. Une approche efficace pour contrôler ces interactions est le revêtement des surfaces par des couches fines d'un second matériau possédant les propriétés recherchées. Parmi les nombreuses techniques permettant de modifier les propriétés des surfaces, celle du dépôt couche par couche (en anglais *Layer by Layer deposition* — LbL) de polyélectrolytes connaît un essor particulier depuis une quinzaine d'années.

La méthode LbL appliquée aux polyélectrolytes consiste à mettre une surface chargée alternativement au contact de deux solutions, l'une polyanionique et l'autre polycationique. Les interactions électrostatiques permettent lors de chaque étape de dépôt l'adsorption d'une couche de polyélectrolytes, dont l'épaisseur est typiquement de l'ordre de quelques nanomètres. Cette adsorption est limitée à une monocouche en raison des répulsions électrostatiques entre charges de même signe. Elle s'accompagne d'une surcompensation de la charge de la surface. Ce phénomène est dû au fait qu'une partie des charges d'un macroion adsorbé est en interaction directe avec la surface, tandis que le reste de la chaîne demeure en contact avec la solution. Cette surcompensation permet ensuite la mise en contact de la surface avec un second polyélectrolyte de charge opposée au premier et conduit à la formation d'une seconde couche sur la première. Cet ensemble est dénommé *paire de couches*.

La répétition de ces deux étapes, entrecoupée de phases de rinçages avec une solution ne contenant pas de polyélectrolyte, constitue le cycle de base de la technique couche par couche. Les conditions de l'expérience et la nature des polyélectrolytes utilisés fixent les propriétés du film obtenu. Le nombre n d'itérations permet ensuite un contrôle de l'épaisseur du film qui peut varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.

Les premiers films multicouches étudiés voyaient leur épaisseur augmenter linéairement avec le nombre n de paires de couches. Plus récemment ont été décrits des couples polycation/polyanion conduisant à des films dont l'épais-

seur augmente de manière exponentielle avec n . Le système composé de la poly(allylamine hydrochlorée) et du poly(acide-L-glutamique) (PAH-PGA) $_n$ constitue un exemple de film à croissance exponentielle. Outre une croissance plus rapide de l'épaisseur avec le nombre de dépôts, ce type de revêtement présente, par rapport aux films à croissance linéaire, un taux d'hydratation important, une rigidité mécanique plus faible et une plus grande perméabilité à diverses molécules. Il a également été rapporté que certains couples polyanion/polycation peuvent croître soit linéairement soit exponentiellement selon les conditions de température, la nature du sel de fond ou la concentration en polyélectrolyte lors de la construction.

Alors que ces deux types de croissance ont été largement décrits et étudiés, on connaît toujours mal les conditions menant à un type de croissance ou à l'autre. L'un des objectifs de ce travail de thèse a été d'apporter des éléments de réponse à cette question en vérifiant s'il existe une corrélation claire entre les interactions entre polyélectrolytes en solution et le mécanisme de croissance des films multicouches.

La caractérisation en solution des interactions entre les chaînes chargées, pour un certain nombre de couples de polyélectrolytes a donc été menée. La microcalorimétrie isotherme de titrage (ou ITC pour l'anglais Isothermal Titration Calorimetry) permet de mesurer le dégagement de chaleur consécutif au mélange d'une solution polyélectrolytique dans une autre et de déduire l'enthalpie de la réaction de complexation entre un polyanion et un polycation. Une série d'expériences de ce type, pour différentes associations de polyélectrolytes à différentes concentrations, forces ioniques et températures, a été menée. Elle a ensuite été mise en relation avec la caractérisation par microgravimétrie à cristal de quartz (QCM, pour Quartz Cristal Microbalance) de la croissance des films multicouches construits avec les mêmes couples polyanion/polycation, dans les mêmes conditions. Il apparaît que les couples de polyélectrolytes dont la réaction de complexation est très exothermique conduisent à des multicouches à croissance linéaire, tandis qu'une croissance exponentielle rapide est le point commun des couples dont la complexation est endothermique. Dans le second cas, la réaction de complexation est énergétiquement défavorable : c'est donc le seul gain d'entropie, conséquence probable de la libération vers la solution des contre-ions initialement condensés autour des chaînes de polyélectrolytes, qui rend la formation du film correspondant possible.

Dans les cas où l'enthalpie de réaction présente des valeurs proches de zéro, la masse adsorbée du film correspondant évolue aussi de manière exponentielle, quoique de façon nettement plus lente. Pour ces couples de polyélec-

trolytes au comportement intermédiaire, les conditions de l'expérience, telles que la température ou la salinité des solutions, deviennent des paramètres très sensibles. Les films formés à partir de PAH et de PGA font partie de cette catégorie de multicouches. Il est en effet possible d'observer une transition d'un régime de croissance linéaire à un régime de croissance exponentielle en faisant varier l'un de ces paramètres lors de la construction des films (PAH-PGA)_n. Tous les autres paramètres étant constants, une température plus importante (ou une force ionique plus élevée) conduit simultanément à une réaction de complexation en solution plus endothermique et à des films à croissance plus rapide (et suivant une loi exponentielle de plus en plus marquée). Ces résultats tendent à confirmer que le type de croissance d'un film multicouche de polyélectrolytes est directement dû à la concurrence entre l'enthalpie de complexation des macromolécules et l'entropie de libération des contre-ions dans la solution. L'ensemble de ces résultats a conduit à une publication présentée à la section 3.1.1, page 77 de ce document.

La seconde partie des travaux présentés est centrée sur l'étude par électrochimie du ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ au sein des films (PAH-PGA)_n. Ces films ont été déposés sur une électrode de travail en or et leur perméabilité à la sonde électrochimique a été étudiée grâce à la voltampérométrie cyclique. Nous avons démontré que les films MPS-(PAH-PGA)₁₀ et MPS-(PAH-PGA)₁₀-PAH (où le mercaptopropane sulfonate MPS sert de couche d'ancrage entre le film multicouche et l'électrode d'or) se comportent comme des réservoirs à anions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Ces films ont pour caractéristique de condenser des quantités de ferrocyanure telles que leur concentration au sein du film dépasse celle dans la solution d'environ trois ordres de grandeur. En outre, l'espèce reste confinée dans le film après rinçage.

Cette étude a également mis en évidence que la capacité des films (PAH-PGA)_n à incorporer des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dépend du protocole précis de leur construction. Le protocole habituellement utilisé pour former un tel film implique à chaque séquence d'adsorption un temps de mise en contact du substrat avec la solution polyélectrolytique de cinq minutes. Pour un film de dix paires de couches ainsi déposées, la modification proposée consiste à allonger la durée du dernier bain à huit heures (un film (PAH-PGA)₁₀ mis en contact pendant huit heures avec une solution de PAH sera alors noté PAH_{8h}). Des expériences de voltampérométrie cyclique, de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) et de spectroscopie dans le domaine ultraviolet-visible ont été effectuées sur ces systèmes. Elles ont montré que la mise en contact prolongée des films avec l'un des deux polyélectrolytes impliqués avait un impact important sur

la quantité d'ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que le revêtement peut confiner. Le film PAH_{8h} voit par exemple la quantité de ferrocyanure confinée en son sein multipliée par deux par rapport au film PAH_{5min} , et par dix par rapport à PGA_{8h} .

Le potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$ du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ confiné dans le film PAH_{8h} est de plus sensiblement décalé vers des valeurs plus positives, ce qui correspond à une plus grande stabilisation des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur les proportions de charges polyélectrolytiques dans le film.

Cette caractéristique de confinement des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dans les films $(\text{PAH-PGA})_n$ a ensuite été appliquée à d'autres anions : ceux issus de la déprotonation de l'acide silicique. Cette molécule, en solution suffisamment concentrée, se condense pour former en quelques heures des particules de silice. Il a été décrit dans la littérature que l'addition de polycations dans une solution contenant de l'acide silicique accélérerait fortement ce processus de condensation. L'acide silicique constituait donc une molécule idéale pour l'exploitation de la propriété de confinement des anions dans les films multicouches étudiés.

La présence de silice dans un film $(\text{PAH-PGA})_n$ mis en contact avec une solution d'acide silicique a été mise en évidence par spectroscopie ATR-FTIR. Le film constitue à la fois le réacteur et le catalyseur de la réaction de condensation et le résultat du procédé est un film composite organique-inorganique.

Des films répondant à cette description, présentant néanmoins une plus grande homogénéité ont ensuite pu être réalisés par une autre méthode. Il est procédé selon la technique d'adsorption LbL, en remplaçant le polyanion par l'acide silicique. On observe alors la formation d'un film dont l'épaisseur mesurée par ellipsométrie croît linéairement avec le nombre d'étapes de dépôt. La condensation des particules de silice s'effectue ici pendant les étapes de construction du film et non plus *a posteriori* comme dans le cas précédent. On parlera de *dépôt réactif*. Ces films ont été caractérisés par ellipsométrie, microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage environnementale (d'acronymes anglophones respectifs AFM et ESEM). En outre, la présence de silice a été démontrée par spectroscopie ATR-FTIR. Plusieurs polycations ont été associés à l'acide silicique : la PAH, la poly(éthylène imine) (PEI), la poly(-L-lysine) (PLL) et le poly(diallyl diméthylamine) chloré (PDADMAC). L'influence de différents paramètres sur la croissance des films, comme la concentration en acide silicique, a été décrite. Ces travaux sur le dépôt réactif ont fait l'objet d'une publication présentée à la section 3.3.1, page 117.

La quatrième partie de ce travail concerne l'application du même procédé de fabrication de films composites au bis(ammoniumlactato)dihydroxyde de titane Ti_{IV} (noté TiBisLac), un précurseur du dioxyde de titane. Le TiO_2 présente pour intérêts des propriétés semi-conductrices, une forte absorbance de ses particules dans le domaine ultraviolet du spectre des ondes électromagnétiques et de manière générale une photosensibilité importante dans ce même domaine. Ce second type de film composite a lui aussi été caractérisé en détail par ellipsométrie, spectroscopie UV-visible en transmission, ESEM et microscopie électronique à transmission. La caractérisation par microscopie électronique en transmission des particules inorganiques formées, d'une faible polydispersité en taille et d'un diamètre de 4 à 5 *nm*, est présentée. La forme anatase du dioxyde de titane est suggérée par les résultats de diffraction des rayons X. Les films eux-mêmes ont montré des propriétés de filtre du rayonnement ultraviolet. Leur hydrophilie dépend de l'illumination de l'échantillon, ce qui montre leur photosensibilité. L'absorption dans les films du colorant Ru535 bis-TBA a aussi été mise en évidence, ouvrant la perspective de la réalisation de cellules photovoltaïques. Cette partie a conduit à la rédaction d'un article soumis à la publication et présenté à la section 3.4.1, page 127.

Ce travail de thèse a permis une étude semi-quantitative des interactions de films multicouches de polyélectrolytes avec les petits ions de l'électrolyte support. La focalisation sur les films formés par le couple (PAH-PGA) et sur le phénomène de stockage de l'anion ferrocyanure a conduit à des éléments de description de la structure interne du film. Le principe de dépôt réactif a été mis à profit pour la production de films composites organiques-inorganiques, contenant des nanoparticules d'oxydes de silicium ou de titane auto-assemblées.

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 Films multicouches de polyélectrolytes : introduction et généralités

1.1.1 Les revêtements des surfaces

Dans les sciences des matériaux, les surfaces jouent un rôle prépondérant. Beaucoup des interactions d'un objet avec son milieu dépendent directement de la nature de l'interface. Celle-ci peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'un matériau différent. Ce revêtement de la surface représente un moyen efficace de combiner les caractéristiques intéressantes de matériaux existants et par conséquent de créer des objets aux propriétés novatrices. Les revêtements de protection contre les rayures ou ceux évitant l'oxydation des métaux sont des illustrations simples et très courantes de ce concept.

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique porte un intérêt particulier à des revêtements de faible épaisseur. Plusieurs raisons motivent cet engouement. Pour commencer, atteindre certaines valeurs d'épaisseur apporte au film des propriétés supplémentaires. Par exemple les interactions d'un objet avec la lumière dépendent de la taille de celui-ci. Si une de ses dimensions est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement, comme c'est le cas pour un film de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, on obtient des propriétés d'interaction particulières. Des dépôts nanométriques de métaux tels que l'argent ou l'or exhibent quant à eux des propriétés uniques d'interaction avec la lumière liées à l'existence d'un plasmon de surface. Ensuite, certaines techniques de revêtement impliquent une épaisseur de l'ordre de grandeur des molécules le constituant. C'est ce qu'on observe dans le cas des méthodes permettant de réaliser des monocouches moléculaires. Une dernière raison de l'intérêt porté aux revêtements fins,

plus pratique, peut être avancée. Dans la mesure où les seules nature et homogénéité du film suffisent à obtenir les propriétés d'interaction visées, une épaisseur importante a pour unique conséquence une plus grande consommation de matière première. Réduire cette épaisseur permet donc une économie qui ouvre la perspective de l'utilisation d'espèces chimiques plus rares, difficiles à produire ou onéreuses — comme certaines protéines par exemple.

Couche mince organique Pour réaliser des revêtements minces et néanmoins homogènes, l'utilisation de molécules organiques est une approche de choix. La monocouche auto-assemblée (ou SAM de l'anglais *Self-Assembled Monolayer*) en est une illustration. En choisissant un type de surface et un type de molécule (ou un groupement chimique greffable à d'autres espèces) en fonction d'interactions particulières entre eux, on obtient une recette pour la construction de monocouches moléculaires. En termes d'épaisseur, c'est la taille de la molécule elle-même qui est atteinte, soit le nanomètre. En matière de polyvalence, l'approche ouvre souvent l'accès à une chimiothèque d'espèces déjà bien étudiées.

En pratique, le revêtement est obtenu par simple mise en contact d'une surface avec la solution contenant l'espèce à adsorber. Par exemple des alcanethiols mis en contact avec une surface d'or vont venir s'y greffer grâce à la liaison covalente qui va se créer entre leur atome de soufre et un atome d'or à l'interface. Le résultat obtenu est une monocouche moléculaire ordonnée, ne montrant que peu de défauts [1].

La méthode d'adsorption est très aisée à mettre en œuvre et permet d'appliquer tout un éventail de fonctionnalisations à la surface du matériau considéré. Cela peut se révéler très utile pour étendre le champ d'application de techniques de caractérisation des surfaces, comme, dans l'exemple de l'or, la microbalance à cristal de quartz, la spectroscopie de résonance de plasmon de surface ou encore l'électrochimie.

Une autre méthode permettant l'adsorption d'une couche mince de molécules organiques est celle dite de « Langmuir-Blodgett ». Contrairement à l'exemple précédent, celle-ci est basée sur la physisorption plutôt que la chimisorption et plus précisément sur l'utilisation d'interactions de type hydrophile / hydrophobe. L'espèce adsorbée doit être amphiphile. Mise en solution à une concentration adéquate, elle forme à l'interface eau / air une monocouche moléculaire. Comme l'illustre la figure 1.1, une lame immergée dans la cuve et dont la surface est hydrophobe peut alors être délicatement retirée, permettant le transfert de la monocouche. Une immersion de la lame conduit ensuite à l'adsorption d'une seconde couche.

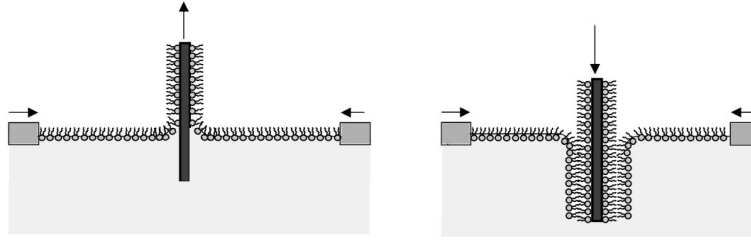


FIG. 1.1 – Adsorption de lipides par la méthode de transfert de Langmuir-Blodgett

La méthode peut être réitérée plusieurs fois et des espèces différentes peuvent être utilisées à chaque étape de dépôt. Dans des conditions adéquates, les films déposés sont très bien définis dans le plan et en épaisseur, chaque molécule étant orientée. On exploite notamment la méthode de Langmuir-Blodgett dans le but d'étudier les bicouches lipidiques, dont un des intérêts est d'être le matériau constituant la paroi des cellules vivantes.

Limitations Les deux exemples ci-dessus illustrent assez bien les limitations couramment rencontrées dans le revêtement mince des surfaces par des matériaux organiques. La méthode de Langmuir-Blodgett peut être appliquée à des substrats de différente nature et permet l'adsorption successive d'espèces différentes sur un même échantillon. Cependant, elle reste limitée à la chimiothèque des molécules amphiphiles. elle est en effet restreinte par les exigences de conformation sans lesquelles la formation de monocouches stables à l'interface n'est pas possible. De plus, le substrat doit être plan et peu rugueux. Enfin, la mise en œuvre pratique de la méthode est délicate puisqu'elle est très sensible aux contaminations et aux instabilités mécaniques de l'interface liquide-gaz.

La formation de SAMs fait montre d'une élaboration bien plus aisée en pratique et autorise davantage de souplesse quant à la rugosité et la forme du substrat à revêtir. Cependant, elle possède le même genre de limitations liées à la chimiothèque correspondante. Son champ d'application est par ailleurs encore réduit par la nature du matériau.

Leurs limitations ont tendance à cantonner ces méthodes de revêtement de surface à des applications spécifiques et souvent académiques.

1.1.2 Multicouches de polyélectrolytes

Le principe du dépôt couche par couche (le sigle LbL pour l'anglais *Layer by Layer* est régulièrement utilisé) évite les limitations décrites précédemment. L'éventail des espèces adsorbables est large. Les contraintes liées à la

nature du substrat sont faibles et celles liées à sa forme *a priori* inexistantes.

La méthode a été introduite par Iler [2] dans le milieu des années soixante. Elle consiste en l'adsorption séquentielle de colloïdes de polyion sur une surface chargée. Au début des années quatre-vingt, des publications font état de travaux appliquant ce concept à l'adsorption de protéines [3, 4] ou de colloïdes métalliques [5]. La relative faiblesse de l'engouement pour le sujet au sein du milieu académique à l'époque s'explique probablement en grande partie par un manque de moyens de caractérisation adaptés à l'étude de films d'épaisseur nanométrique. Si beaucoup des techniques utilisées aujourd'hui à cette fin (comme l'ellipsométrie, la microbalance à cristal de quartz ou la résonance de plasmon de surface) sont alors connues, leur mise en œuvre est loin d'atteindre le niveau de facilité des dix ou quinze dernières années. De plus, les études citées font état de difficultés, comme la floculation en surface des espèces adsorbées après quelques paires de dépôts dans la référence [4].

Gero Decher et ses collaborateurs ont au début des années quatre-vingt-dix remis ce principe de dépôt LbL au goût du jour en utilisant des molécules amphiphiles qui portent deux charges de même signe aux extrémités d'une chaîne hydrophobe, dites « bola » par analogie avec les armes d'entrave du même nom [6, 7]. Suivirent rapidement des études mettant en jeu des polyélectrolytes et étendant considérablement la validité de la méthode [8, 9, 10].

D'autres mises en pratique de la technique LbL ont depuis été proposées, incluant l'utilisation de particules inorganiques [11, 12], de protéines [13], d'ADN [14] ou encore de liposomes [15].

La forme finale visée des objets construits a aussi pu varier, comme dans le cas des membranes autosupportées [16, 17] ou des capsules (*via* l'adsorption de films multicouches de polyélectrolytes sur des colloïdes puis la dissolution du substrat). L'étude de ces capsules est par ailleurs devenue un domaine de recherche à part entière, avec des articles de revue traitant d'aspects précis comme leur structure ou les mécanismes de relargage des espèces encapsulées [18, 19, 20, 21, 22].

De plus, différentes techniques de dépôt ont été proposées en alternative au trempage classique, comme la centrifugation (*spin-coating*) [23, 24], l'impression avec un dispositif semblable aux imprimantes de bureau à jet d'encre [25] ou la nébulisation (*spray*) [26, 27].

Enfin, la technique LbL a également été exploitée dans le cadre d'interactions non électrostatiques, comme par exemple les liaisons hydrogène [28, 29, 30], les liaisons de type donneur/accepteur d'électron [31] ou des interactions spécifiques issues de la biologie [32, 33, 34].

De nombreuses applications des films multicouches de polyélectrolytes ont été proposées, entre autres : des membranes de filtration sélective (*cf.* section 1.3.2, page 36), la biodétection (*cf.* section 1.3.2, page 39), la biocompatibili-

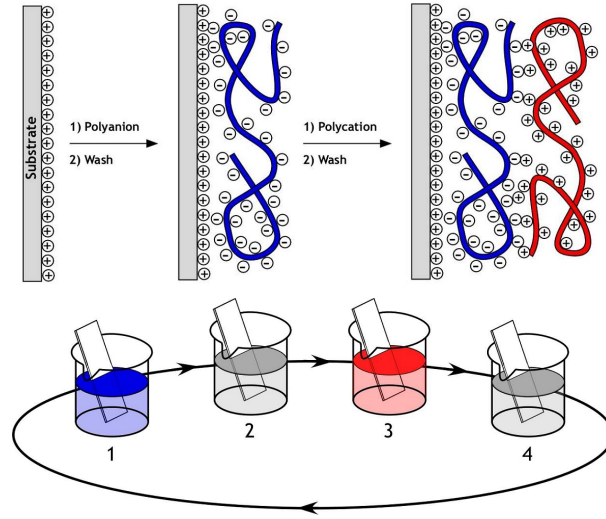


FIG. 1.2 – Principe du dépôt de films multicouches de polyélectrolytes par la méthode LbL. Une surface chargée est mise en contact avec une solution contenant un polyélectrolyte A de charge opposée, conduisant à l'adsorption d'une couche mince (1). Une étape de rinçage permet d'éliminer le matériau superflu (2). Une mise en contact avec une solution d'un polyélectrolyte B, de charge opposée à celle de A permet alors l'adsorption d'une seconde couche (3). Une nouvelle étape de rinçage (4) clôt le cycle d'adsorption LbL qu'il suffit de répéter à l'envi pour atteindre l'épaisseur désirée.

Un film est généralement désigné par le déroulement de sa séquence de construction. L'écriture est de type $(A-B)_n$, où n est le nombre de cycles complets de dépôt.

sation de prothèses [35], le ciblage *in vivo* de zones à traiter par des capsules contenant le médicament [36] ou le relargage contrôlé d'espèces contenues dans un film par dissolution de celui-ci [37].

La méthode LbL en général et les films multicouches de polyélectrolytes en particulier présentent de nombreux avantages et promesses. Il est crucial pour leur développement d'avancer dans la compréhension des mécanismes de construction et de la structure des films formés. La faisabilité de plusieurs des applications considérées est par définition fortement dépendante de la connaissance dans ces domaines.

La lecture de la littérature scientifique consacrée aux films multicouches de polyélectrolytes sur les quinze ans d'existence du domaine montre que leurs caractéristiques sont la plupart du temps à considérer comme spécifiques à un système particulier (un couple de polyélectrolytes par exemple) voire à des conditions particulières de construction (pH, force ionique des solutions, température, *etc.*). Il existe par conséquent un besoin de convergence des connaissances sur la structure des films, c'est-à-dire de faire la

part des choses entre les caractéristiques qui découlent du principe même de construction des films multicouches de polyélectrolytes et celles qui sont dues aux particularités de chaque couple de polyélectrolytes.

1.2 Construction et structure interne des films multicouches de polyélectrolytes

Avancer dans la compréhension des mécanismes de formation et de la structure des films multicouches de polyélectrolytes demande des efforts conséquents, pour diverses raisons.

En premier lieu, l'épaisseur réduite des films engendre des difficultés dans leur caractérisation. Les progrès récents et la démocratisation de plusieurs techniques tendent cependant à minimiser l'impact de cet obstacle. La multiplicité des systèmes couramment étudiés constitue une autre complication : chaque couple de polyélectrolytes a un comportement différent, et le nombre important de ces couples conduit à une sorte de dilution des efforts fournis par les différentes équipes de recherche impliquées. Les paramètres sensibles sont également nombreux. La température, la force ionique de la solution, le type de contre-ion utilisé, la longueur des chaînes polyélectrolytiques, mais aussi la technique d'adsorption ou les temps de mise en contact en sont des exemples.

Néanmoins, la connaissance de ces sujets progresse. Si bien des descriptions des films multicouches de polyélectrolytes restent des ébauches qualitatives de modèles, un certain nombre de points importants peut sans doute être considéré comme acquis.

1.2.1 Représentations utiles

Il est probablement pertinent, dans un souci de clarté, d'introduire deux représentations courantes des systèmes étudiés.

Le modèle des trois zones

Il s'agit d'une schématisation simple de la structure d'un film multicouche de polyélectrolytes proposée par Ladam *et al.* [38]. Elle consiste à séparer le film en trois zones différentes, la zone I à l'interface substrat/film et son voisinage, la zone III à l'interface film/solution et son voisinage et la zone II séparant les deux autres (*cf.* figure 1.3).

Les deux frontières entre zones sont définies arbitrairement en fonction de la structure du film aux altitudes concernées. La zone I est fortement influencée par le substrat : les chaînes peuvent prendre des conformations particulières en raison de la distribution en plan des charges de la surface ou de sa nature chimique. La zone II constitue le cœur du film, les chaînes ne subissent l'influence ni de la proximité du substrat, ni de celle de la solution. La croissance ultérieure du film par des dépôts supplémentaires se traduit

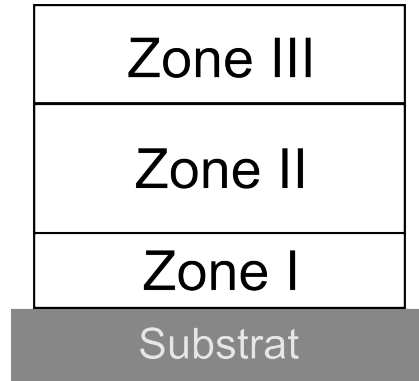


FIG. 1.3 – Modèle des trois zones.

donc dans ce modèle par une augmentation de l'épaisseur de la zone II uniquement. La zone III est la partie du film qui subit l'influence de la solution, en particulier des polyélectrolytes en solution à chaque étape de dépôt.

Cette représentation en zones permet une description claire de certains phénomènes et sera utilisée dans la suite du manuscrit. Evidemment, elle n'est à envisager que pour une épaisseur suffisante : pour les quelques premières couches déposées, les chaînes subissent à la fois l'influence de la surface et celle de la solution. Les délimitations décrites ci-dessus n'ont alors plus de sens.

Charges intrinsèques et extrinsèques

Schlenoff et ses collaborateurs [39, 40] ont introduit un vocabulaire décrivant la nature de l'appariement des charges polyélectrolytiques au sein des films multicouches, qui est aujourd'hui largement utilisé dans les publications du domaine. Il s'agit de différencier les sites chargés des polyions selon qu'ils sont *intrinsèques*, c'est-à-dire que leur charge est compensée par un site du polyélectrolyte de charge opposée ; ou *extrinsèques*, c'est-à-dire que leur charge est compensée par une molécule de l'électrolyte ou contre-ion.

On peut par ailleurs décrire le lien se formant entre deux sites de polyélectrolytes de charge opposée Pol^+ et Pol^- et le relargage connexe des contre-ions associés C^- et C^+ par la réaction :



Cette équation peut donc aussi être lue, du point de vue de la description des chaînes de polymère, comme la conversion de deux charges extrinsèques en deux charges intrinsèques et *vice versa*. Cette représentation simple per-

met une description plus claire d'un certain nombre des phénomènes et sera utilisée dans la suite de ce manuscrit.

1.2.2 Paramètres influents

La force ionique a été un des premiers paramètres sondés pour le contrôle de l'épaisseur des films multicouches de polyélectrolytes [9]. On sait que de la concentration en électrolyte dépend la configuration de chaînes polymériques chargées en solution. Plus cette concentration est élevée, plus le phénomène d'écrantage des charges est important et plus les forces de répulsion entre sites chargés de la même chaîne deviennent faibles. La longueur de persistance de la molécule diminue alors, la chaîne étant moins rigide.

Dans le cas des films multicouches de polyélectrolytes, il a été constaté que l'épaisseur du film et la masse adsorbée correspondante augmentaient avec la concentration en sel de fond [9]. L'interprétation communément proposée de ce phénomène est liée au comportement des chaînes en solution décrit ci-dessus. A la mise en contact d'une surface chargée avec un polyélectrolyte moins rigide et comprenant plus de « boucles », on s'attend à avoir pour une macromolécule donnée une proportion de charges intrinsèques plus faible. L'adsorption de la couche déposée nécessite d'autant plus de chaînes et on peut prévoir une épaisseur ainsi qu'une masse adsorbée plus grandes.

D'autres études ont mis en évidence le rôle du taux de charge du polyélectrolyte, c'est-à-dire la proportion d'unités répétitives du polymère présentant une charge électrostatique. Ce taux de charge peut être contrôlé par l'utilisation de copolymères dont l'un des constituants est chargé électrostatiquement et l'autre neutre [41], ou par le pH de la solution dans le cas des polyélectrolytes faibles [42]. Il a été montré pour le couple poly(styrène sulfonate)-poly(diallyl diméthylamine chloré) (PSS-PDADMAC) qu'un film multicouche ne pouvait être formé que pour un taux de charge du polycation supérieur à 70% [43].

La conformation des chaînes en solution varie en fonction du taux de charge. Quand ce dernier est suffisamment élevé pour éviter l'inhibition complète de la formation de film, on peut relever un parallèle entre le comportement en solution et la croissance du film. Un taux de charge plus élevé signifie des interactions répulsives entre sites chargés plus importantes puisque ces sites sont plus nombreux sur une même chaîne. On a par conséquent des chaînes plus rigides en solution, à longueur de persistance plus grande. Un raisonnement analogue à celui tenu dans le cas d'une force ionique faible peut alors être avancé concernant la croissance des films multicouches obtenus, qui seront prédits moins épais.

Dans le cas des films formés à l'aide de couples de polyélectrolytes faibles, comme le poly(acide L-glutamique) (PGA) et la poly(allylamine hydrochlorée) (PAH) dont les films ont été étudiés dans le cadre de cette thèse, la situation est cependant un peu plus complexe. Par définition, les polycations seront chargés sous leur forme acide alors que les polyanions le seront sous leur forme basique. Il s'en suit que pour une solution présentant une valeur de pH extrême, une des espèces n'aura plus de sites chargés. Ceci inhibera la formation du film. Il existe alors une valeur intermédiaire du pH propre au système considéré à laquelle l'épaisseur du film par couche déposée atteint un maximum [42, 44].

Il a été montré que d'autres paramètres influant sur la conformation des chaînes polyélectrolytiques en solution, comme la nature de l'électrolyte utilisé [45] ou la température [46], ont aussi un impact sur la croissance des films multicouches.

1.2.3 Différents régimes de croissance

Les premiers travaux sur les films multicouches de polyélectrolytes décrivaient un incrément constant d'épaisseur à chaque cycle d'adsorption, après les quelques premières couches qui elles subissent l'influence de la surface. Il s'est avéré que dans certains cas le système peut avoir un comportement différent [47]. La croissance a parfois été qualifiée de superlinéaire ou simplement décrite comme déviant d'une loi linéaire, la valeur de l'incrément en épaisseur augmentant avec le nombre de dépôts. Le terme de croissance exponentielle a ensuite été introduit, car il a été observé que l'épaisseur en fonction du nombre de paires de couches n est régie par une telle loi [48].

La croissance exponentielle

Plusieurs travaux ont consisté en la caractérisation des films à croissance exponentielle et un certain nombre de leurs propriétés se sont révélées très différentes de celles des films à croissance linéaire. L'épaisseur en est l'illustration évidente, des films à croissance exponentielle pouvant atteindre le micromètre après une dizaine de cycles d'adsorption LbL tandis qu'à ce stade un film « classique » ne montre une épaisseur que de quelques dizaines de nanomètres. Il a également été montré, dans le cas des films formés à partir de poly-(acide L-glutamique) et de poly(L-lysine) (PGA-PLL) $_n$, qu'environ 70% de la masse du revêtement était constituée d'eau [49]. Deux études de forces de surface (utilisant un SFA, de l'anglais *Surface Force Apparatus*) ont également permis d'observer des comportements très contrastés. L'une,

portant sur un film à croissance linéaire (PSS-PAH)_n, a montré que la compression mécanique de ce dernier ne donnait pas lieu à une relaxation, ce qui correspond au comportement d'un verre [50]. La seconde décrit quant à elle le comportement viscoélastique d'un film formé à partir de (PGA-PLL)_n, qui se relaxe rapidement après compression [51].

D'autre part, les chaînes polyélectrolytiques des films à croissance linéaire ont une liberté de mouvement très réduite, comme en attestent entre autres les résultats d'études de réflectométrie des neutrons [52]. Dans le cas de films d'acide hyaluronique et de poly(L-lysine) (HA-PLL), à croissance exponentielle, le constat opposé a été fait. Il a en effet été observé par microscopie confocale qu'une des espèces polyélectrolytiques utilisées pour construire le film, modifiée à l'aide d'un marqueur fluorescent, diffusait à travers l'ensemble du volume du film [53].

L'ensemble de ces caractéristiques peut conduire à représenter les films multicouches de polyélectrolytes à croissance exponentielle comme des gels physiques et ceux à croissance linéaire comme des verres.

Il a également été rapporté dans le cas de plusieurs couples de polyélectrolytes que le régime de croissance exponentielle n'est pas indéfini. Après un certain nombre i de dépôts, l'épaisseur en fonction de i suit en effet une loi linéaire. Néanmoins, l'incrément d'épaisseur par couche reste plus grand d'un ordre de grandeur que dans le cas des films à croissance linéaire [54].

Interprétations Plusieurs tentatives d'explication du comportement « superlinéaire » de certains films multicouches de polyélectrolytes ont été apportées. Il a été proposé qu'une rugosité importante pourrait expliquer le phénomène [47]. En effet, la quantité de matériau adsorbée à chaque étape devrait être proportionnelle à l'aire réelle du substrat. Si cette aire augmente à chaque étape, alors l'incrément par couche déposée en épaisseur aussi bien qu'en masse adsorbée augmentera lui aussi.

Cette interprétation peut être valable dans certains cas, comme lorsque le taux de charges est très faible et que des chaînes très longues ne sont ancrées que par quelques points, créant de larges « boucles » à l'interface.

Dans les cas où la diffusion des polyélectrolytes à travers le film a été observée, il faut cependant tenir compte de ce fait. Une explication proposée par Hübsch *et al.* de la croissance exponentielle peut alors être donnée, *via* le modèle à trois zones décrit précédemment [55]. Il s'agit de considérer que la zone III, qui consiste par définition en la région du film affectée par la proximité de la solution, décrit la partie du film que peut atteindre une molécule de polyélectrolyte isolée diffusant depuis sa solution, dans les conditions du

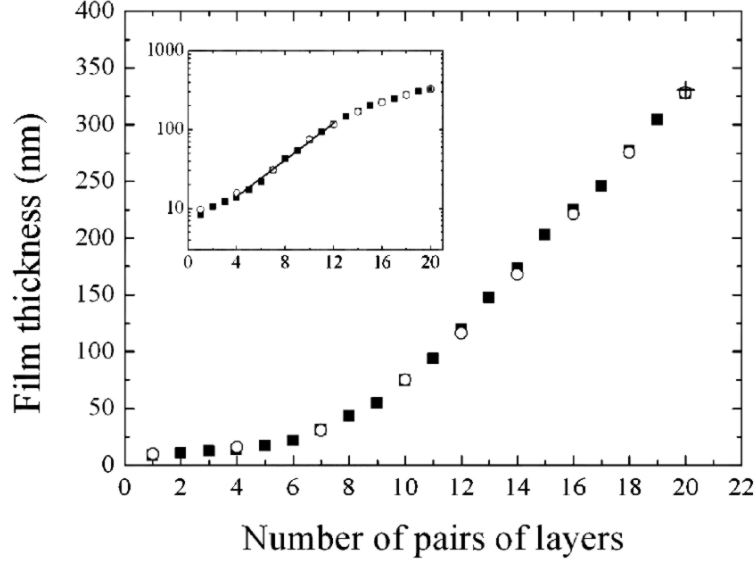


FIG. 1.4 – Evolution de l'épaisseur d'un film formé à partir d'acide hyaluronique et de poly-(L-lysine (HA-PLL) en fonction du nombre de dépôts. On observe le régime exponentiel, mis en évidence par la figure en coordonnées semi-logarithmiques en encart, ainsi que la transition vers un régime linéaire après douze paires de couches déposées. *Figure issue de la référence [54]*

dépôt (technique de dépôt, temps de contact, etc.). Aux premières étapes d'adsorption, on considère alors que la zone III occupe la quasi-totalité du film (à l'exception de la zone très voisine du substrat, ou zone I). Elle se comporte en « réservoir » pour le polyélectrolyte avec lequel le film est mis en contact, puisque celui-ci diffuse dans le film. On pourra avancer en première approximation que la quantité adsorbée à l'étape i sera proportionnelle au volume de ce réservoir. En négligeant l'épaisseur de la zone I, ce volume correspondra à l'épaisseur d_i du film :

$$\begin{aligned} d_i &= d_{i-1}(1 + \alpha) \\ &= d_0(1 + \alpha)^i, \end{aligned} \tag{1.2}$$

où α représente le facteur de proportionnalité entre incrément d'épaisseur et épaisseur totale du film avant le dépôt. La seconde expression de cette suite numérique donne bien une évolution exponentielle de l'épaisseur en fonction du nombre i de dépôts.

Ce point de vue présente l'avantage d'expliquer le passage d'une croissance exponentielle à linéaire, pour i suffisamment grand. En effet, si dans les conditions de l'expérience une épaisseur limite peut être dépassée, à partir

de laquelle le film est si épais que les polyélectrolytes ne diffusent plus sur la totalité de son volume, alors la zone II du modèle à trois zones apparaît. L'augmentation ultérieure du nombre de dépôts laisse constants l'épaisseur de la zone III ainsi que l'incrément d'épaisseur globale du film. Ceci équivaut à un régime de croissance linéaire.

Il a été remarqué que, *de manière générale*, les couples de polyélectrolytes conduisant à la formation de films à croissance exponentielle comprenaient au moins une espèce « biologique », polypeptide ou polysaccharide par exemple. D'un autre côté, les films multicouches formés à partir de polyélectrolytes synthétiques ont le plus souvent une épaisseur obéissant à une loi linéaire en fonction du nombre de dépôts. Ces observations, même en l'existence d'exceptions à la règle pour des systèmes dans des conditions particulières [47], ont laissé à penser que la probabilité d'obtenir un régime de croissance plutôt que l'autre est une caractéristique du couple de polyélectrolytes considéré. Les deux régimes linéaire et exponentiel correspondent dans cette vision des choses à deux cas de figure plus ou moins indépendants.

Néanmoins, certains travaux ont montré qu'un même couple de polyélectrolytes pouvait former des films dont la croissance suit une loi exponentielle ou linéaire, selon des paramètres tels que la température [46] ou le type de contre-ion utilisé [45]. A la lumière de ces résultats, présentant des transitions d'un régime de croissance vers l'autre avec la variation d'un paramètre, les deux régimes semblent bien plus liés. L'occurrence de l'un ou de l'autre dépendrait uniquement des conditions de l'adsorption. Ces études peuvent conduire à relier le régime de croissance non pas à la nature des polyélectrolytes, mais à la force des interactions attractives à la base de la formation du film.

1.3 Investigations électrochimiques sur les films LbL

L'électrochimie est une discipline à la frontière de la physique et de la chimie. Elle donne accès à un large panel de techniques de caractérisation qui peuvent être utilisées sur des systèmes très différents et offrent une grande sensibilité. Pour ces raisons, et étant donnée l'importance des interactions électrostatiques dans les films multicouches de polyélectrolytes, l'étude de ces derniers a très largement tiré parti de l'électrochimie.

1.3.1 La caractérisation des films LbL par électrochimie

Utilisation de polyélectrolytes à propriétés rédox

Il apparaît intéressant de mener l'investigation électrochimique de films multicouches de polyélectrolytes dont l'un des polymères lui-même constitue le système rédox. On rencontre fréquemment dans ce domaine l'utilisation des polyviologènes, dont la réaction d'oxydoréduction est monoélectronique et réversible. Ils présentent en outre des propriétés électrochromiques, c'est-à-dire que leur couleur varie avec leur état d'oxydation. Les premières études électrochimiques de films LbL ont le plus souvent été menées en utilisant ce type de macromolécule.

C'est le cas de celle menée par l'équipe de Schlenoff [56, 57] sur des films formés à partir de poly(butanyl viologène) et de poly(styrène sulfonate) (PBV-PSS)_n. La réponse en courant, obtenue par voltampérométrie cyclique, croît avec le nombre de dépôts de PBV. Ceci permet selon les auteurs de suivre la construction du film (*cf.* figure 1.5). La validité de cette approche est appuyée par la comparaison de l'évolution du courant de pic avec celles de l'épaisseur (mesurée par ellipsométrie) et de l'absorbance du film aux rayonnements ultraviolets. De plus il est rapporté une remarquable convergence quantitative des masses adsorbées déduites à partir de chacune de ces trois techniques de caractérisation.

La plupart des autres exemples d'études de films contenant des polyélectrolytes rédox s'appuient sur une démarche analogue pour suivre la construction des films, qu'il s'agisse de polyviologènes [58], de poly(ferrocenylsilanes) [59] ou de myoglobine [60].

La voltampérométrie cyclique permet également d'extraire des informations sur la structure du film formé. Dans des travaux impliquant des polyoxométallates, le signal voltampérométrique a pu être mesuré pour vérifier

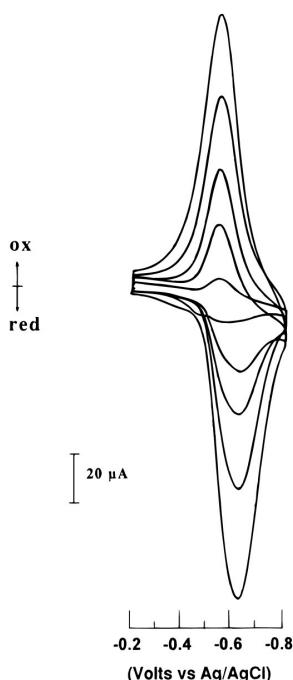


FIG. 1.5 – Suivi de la construction d'un film multicouche de polyélectrolytes par électrochimie. Les voltampérogrammes correspondent, par ordre d'intensité croissante, à des films de 2, 4, 6, 8 et 10 paires de couches. Figure issue de la référence [56].

si les propriétés rédox des espèces étaient altérées ou non par leur incorporation dans le film [61, 62]. Une autre publication [56] fait état de l'adsorption d'un film poly(butanyl viologène)-PSS sur un « matelas » $(\text{PSS-PAH})_n$ non rédox. L'étude montre l'inhibition progressive du courant d'oxydoréduction avec l'augmentation du nombre de paires de couches n ; ces expériences permettent d'estimer une limite d'interpénétration des chaînes de PBV dans les couches voisines de $(\text{PSS-PAH})_n$.

Greffage de groupements rédox L'utilisation de polyélectrolytes à propriétés rédox a malgré tout ses limites pour des études de structure interne des films multicouches. En effet, elle ne permet pas d'étudier les films les mieux décrits, tels que $(\text{PAH-PSS})_n$ ou $(\text{PAH-PAA})_n$ par exemple, devant nécessairement se cantonner à la classe relativement restreinte des polyélectrolytes rédox.

Une seconde approche consiste à greffer de manière covalente un groupement rédox sur un polyélectrolyte « classique » et d'utiliser cette macromolécule modifiée lors de la construction des films. L'hypothèse sous-jacente est qu'un taux de greffage (le rapport entre le nombre de groupements greffés et

le nombre total d'unités répétitives du polymère natif) suffisamment faible ne perturbe pas la construction et la structure interne d'un film.

Les exemples de travaux tirant parti de ce procédé sont nombreux. Les groupements rédox utilisés pour modifier des polyélectrolytes se sont cependant limités au ferrocène [63, 64, 65] ou à un complexe d'osmium et de groupements pyridiniques [66, 67, 68]. Ces choix s'expliquent par le fait que la réaction d'oxydoréduction de ces deux groupements est réversible et monoélectronique. De plus, leur potentiel rédox standard est favorable en milieu aqueux.

Les polyélectrolytes modifiés choisis dans les études citées ont été le poly(éthylène imine) (PEI), la poly(4-vinylpyridine) et la PAH, qui comptent parmi les espèces les plus largement utilisées dans le domaine des films multicouches.

Utilisation de sondes électrochimiques

Outre l'utilisation de polyélectrolytes portant des groupes rédox, il est possible de mener une investigation électrochimique sur un film multicouche de polyélectrolytes en employant une sonde électrochimique. Mettre une électrode recouverte du film d'intérêt en contact avec une solution d'une molécule à propriétés rédox permet en effet d'obtenir des informations supplémentaires sur le film lui-même. Le signal électrochimique mesuré sera sensible aux interactions entre la sonde et le film. La présence ou non de petits contre-ions dans le film, son hydratation ou la concentration en charges fixes vont jouer un rôle important dans l'insertion et la mobilité de la sonde.

Les sondes choisies sont le plus souvent les espèces pour lesquelles l'électrochimie en solution est bien connue et correspond à une réaction monoélectronique réversible à des potentiels faciles d'accès. C'est le cas du couple ferrocyanure/ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, du ruthénium hexaamine $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ ou de l'osmium tris-bipyridinique $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+/3+}$. Pour un certain nombre d'études cependant, le parti est pris de choisir une sonde moins triviale - avec pour motivation une application particulière - comme une protéine rédox [69], la dopamine ou l'acide ascorbique [70, 71].

L'une des notions centrales dans les études de films polymériques mettant en jeu une sonde électrochimique est la perméabilité du film à l'espèce. Farhat et Schlenoff [39] ont décrit en 2001 le comportement de films formés de poly(styrène sulfonate) et de poly(diallyl diméthylamine chloré) (PSS-PDADMAC) mis en contact avec des solutions de ferrocyanure et de ferricyanure, par voltampérométrie sur électrode tournante. L'étude a montré une sélectivité importante dans la perméabilité de ces deux espèces, bien qu'elles ne diffèrent que d'une charge. Les auteurs proposent une interpré-

tation basée sur un coefficient de diffusion dans le film très différent pour chacun des ions. Dans une publication ultérieure [71], l'équipe étend l'étude sur le même film à deux autres sondes électrochimiques : l'acide L-ascorbique et la 3,4-dihydroxy-L-phénylalanine (L-DOPA). Ces deux molécules sont des acides faibles et voient leur charge modifiée selon le pH. Dans les deux cas la perméabilité du film à l'espèce considérée est plus importante lorsque l'espèce porte une charge électrostatique globale nulle. Hors du champ de l'électrochimie, il a également été démontré que la taille de la molécule pouvait être inhibitrice. Ceci a été réalisé grâce à une étude de perméation par dialyse sur une série d'espèces électrostatiquement neutres [72].

Ainsi, étudier la perméabilité d'un film donné à différentes sondes peut fournir des informations sur sa structure interne et plus exactement sur la nature de la compensation des charges au sein du film ou sur sa « porosité ».

Confinement de la sonde dans le film Il a été rapporté au sein de notre laboratoire, par Hübsch *et al.* [73], le comportement particulier des films (poly(allylamine hydrochlorée)-poly(acide-L-glutamique)) (PAH-PGA)_n mis en contact avec la sonde ferrocyanure. La voltampérométrie cyclique et la spectroscopie infrarouge ont permis aux auteurs de conclure que non seulement le film était perméable à $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, mais aussi que l'espèce était plus concentrée au sein de la membrane que dans la solution. De surcroît le rinçage du film par une solution sans ferrocyanure ne permettait pas d'extraire la sonde. Les ions ferrocyanure se trouvent ainsi confinés de manière stable dans le film sur des périodes de plusieurs heures au moins.

Une série de publications de l'équipe d'Anzai est ensuite venue élargir la description de ce confinement. Les auteurs ont rapporté le comportement de différents films LbL en présence de ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Le polycation PAH est tour à tour associé aux polyanions carboxyméthylcellulose (CMC), acide alginique (AGA) [74] et poly(acide-L-glutamique) (PGA) [75]. Les auteurs étudient l'influence de paramètres tels que la nature du polyanion, le nombre de dépôts, la nature -cationique ou anionique- du dernier dépôt ou encore le pH des solutions de polyélectrolytes utilisées sur la réponse électrochimique. D'autres publications dressent un état des lieux similaire pour le cas de films formés de différentes combinaisons polyanion/polycation. Le poly(vinyl sulfonate) est associé successivement aux polycations PAH, poly(éthylène imine) (PEI) et poly(diallyl diméthylamine chloré) (PDADMAC) [76]; la PEI et le PDADMAC à l'AGA et la CMC [77]. Le système (PAH-CMC)_n se voit consacrer une publication supplémentaire [78].

Le système (PGA-PAH)_n identique et certains des thèmes abordés convergent avec une partie du travail expérimental effectué au cours de cette thèse

poussent à une analyse plus détaillée de ces études; celle-ci est présentée section 3.2.1, page 84.

Il est également intéressant de noter que différents travaux ont montré la perméabilité de films multicouches à des molécules biologiques, de masse moléculaire bien plus élevée que celle de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, comme la myoglobine dans des films formés de Chitosan et d'acide hyaluronique (CHI-HA)[69] par exemple. D'autres systèmes qui sont à même de confiner des molécules telles que le cytochrome c [79], l'albumine bovine (BSA pour *Bovine Serum Albumine*)[80], la trypsine et la myoglobine [81] ont également été décrits, par des techniques non électrochimiques pour les deux dernières publications citées.

Autres types d'études

Spectroscopie d'impédance électrochimique Si la voltampérométrie cyclique et les autres voltampérométries sont probablement les techniques électrochimiques les plus utilisées dans la littérature des films multicouches de polyélectrolytes, la spectroscopie d'impédance électrochimique, de sigle courant EIS pour *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, est également communément utilisée [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88].

L'intérêt principal de la spectroscopie d'impédance est de fournir une réponse électrochimique du système à des fréquences d'excitation différentes. En effet, dans le cas de la voltampérométrie cyclique par exemple, des causes différentes peuvent conduire à des signatures semblables. Notamment, des effets liés à la configuration du montage électrochimique comme la chute ohmique, peuvent rendre l'interprétation des résultats difficile, et ce de manière d'autant plus inextricable que l'on affine le modèle descriptif du système. En s'appuyant sur une gamme de fréquences du signal d'excitation, la spectroscopie d'impédance permet de séparer les signatures de phénomènes se produisant à des échelles de temps différentes. Il est ainsi possible de prendre en compte à la fois le transport de l'espèce rédox vers l'électrode et la cinétique de la réaction, tout en s'affranchissant plus facilement des effets annexes, tels que la chute ohmique par exemple [89].

Le stimulus imposé au système est une fonction temporelle du potentiel. Le résultat mesuré est la réponse correspondante en intensité. L'usage courant est d'utiliser une fonction sinusoïdale, d'une amplitude de quelques millivolts et sur une gamme de fréquence allant d'un centième de Hertz à une centaine de kilohertz. L'interprétation passe par l'assimilation du système (l'ensemble électrode de travail / revêtement / solution / électrode de référence) à un circuit électrique équivalent composé de résistances, de

condensateurs et d'impédances complexes. L'établissement d'un modèle demande des précautions et peut être discuté sur plusieurs publications.

Dans le cas des films multicouches mis en contact avec une solution contenant une sonde électrochimique, l'équipe de Manzanares a proposé un modèle permettant de mieux interpréter les données expérimentales d'EIS [90, 91, 92]. Il met en jeu une porosité du film, séparant la surface de l'électrode en deux types de zones distinctes (*cf.* figure 1.6). La première zone (marquée r_a) correspond à l'ensemble des pores, où la surface de l'électrode est directement accessible depuis la solution, tandis que la seconde (r_b) correspond à la surface recouverte par les polyélectrolytes. Chaque nouveau dépôt réduit ensuite la taille des pores (schéma de droite) et va à terme modifier le mode de diffusion des molécules de la sonde (suggéré par les flèches).

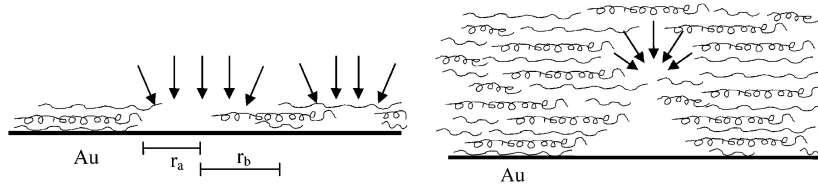


FIG. 1.6 — Représentation du système pour l'interprétation des expériences d'EIS. Schéma issu de la référence [90].

Dans ce modèle, le système est assimilé à un ensemble de microélectrodes représentant les zones de l'électrode non recouvertes. Elles sont séparées par des zones non conductrices, correspondant à la surface où le film adsorbé est suffisamment dense pour empêcher l'accès de la sonde à la surface. Pour adapter le modèle à un film que l'on rend, par dépôts successifs, de plus en plus épais et donc comportant de moins en moins de pores, il suffit alors de diminuer la surface de chaque microélectrode. Ce modèle issu de l'EIS est sensiblement différent de celui proposé plus tôt par l'équipe de Schlenoff [39, 93, 71], dans des études mettant en jeu la voltampérométrie cyclique, qui décrit le film comme une membrane homogène.

Conséquences d'une réaction d'oxydoréduction sur le film Plusieurs publications traitent de l'étude des implications sur la structure des films multicouches du stimulus que constitue la prise d'un voltampérogramme. L'oxydation ou la réduction de l'espèce électrochimiquement active s'accompagne par définition d'un transfert d'électron vers ou depuis l'électrode. L'électroneutralité du film devant cependant être respectée, le processus sera nécessairement compensé par l'entrée ou la sortie de charges électrostatiques dans le film, ou éventuellement des réactions rédox secondaires pouvant par

exemple mettre en jeu les molécules d'eau ou les ions H^+ . Il a été considéré dans la plupart des publications concernées, à la lumière des résultats expérimentaux associés, que cette compensation se faisait par la migration des contre-ions présents dans la solution électrolytique et/ou dans le film.

Une étude ellipsométrique de films composés de la glucose oxydase et de la PAH modifiée par greffage d'un complexe d'osmium (Gox - PAH-Os) soumis à des cycles d'oxydation et de réduction a été rapportée par Calvo et ses collaborateurs [94]. Les auteurs ont pu montrer que ces cycles s'accompagnaient du gonflement ou de l'affaissement du film (*cf.* figure 1.7). Ils ont également discuté des origines de ces phénomènes en termes d'incorporation ou de rejet de contre-ions et/ou de molécules d'eau issus de la solution électrolytique.

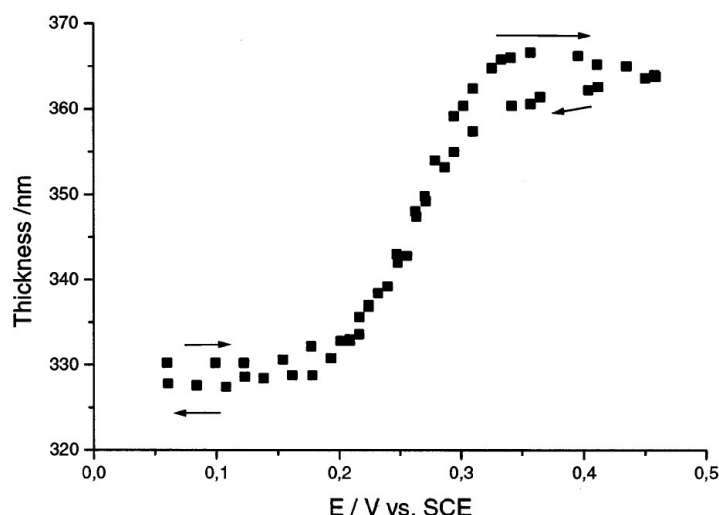


FIG. 1.7 – Epaisseur en fonction du potentiel appliqué d'un film multicouche dont l'un des polyélectrolytes possède des propriétés d'oxydoréduction, déterminée par ellipsométrie. Courbe issue de la référence [94].

Le même groupe a fourni une étude de microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM pour *Electrochemical Quartz Cristal Microbalance*) établissant le même type de discussion à partir d'évolutions de la masse adsorbée sur l'électrode avec l'occurrence de réactions d'oxydoréduction [68].

D'autres travaux ont été réalisés avec le même objectif, en étudiant la présence de l'isotope $^{45}Ca^{2+}$ du cation divalent calcium au sein d'un film soumis à la voltampérométrie cyclique [95, 57]. Le suivi, direct dans ce cas, de l'incorporation des contre-ions positifs lors de la réduction du poly (butanyl viologène) a pu être rapporté et commenté.

Application d'un potentiel comme stimulus sur le film La mise en place d'une cellule électrochimique ne requiert que peu d'éléments. Pour schématiser, une électrode de référence et une contre-électrode doivent baigner dans la même solution qu'une électrode de travail, c'est-à-dire une surface conductrice d'électricité. Cette simplicité permet sans trop de difficultés de coupler un appareillage d'électrochimie à des techniques de caractérisation de surfaces. De nombreuses études sur des systèmes couche par couche ont été menées en s'appuyant sur ce genre de montage. Néanmoins, la partie électrochimique n'est bien souvent plus utilisée en vue d'investigations directes mais pour faire subir un stimulus particulier à la surface, comme par exemple appliquer une marche de potentiel.

Un exemple simple consiste à utiliser pour espèce rédox une molécule qui a également des propriétés spectroscopiques. On peut coupler une cellule d'électrochimie à un spectromètre. On peut également avoir un système actif dans le visible et dans une configuration permettant de constater des changements *de visu*, par simple observation de la couleur de l'échantillon. Cette seconde manière de faire, bien que ne permettant pas de description quantitative, peut présenter un intérêt dans des applications de détection par exemple. Zacharia *et al.* [58] utilisent cette technique pour démontrer la stabilité de la structure d'un film compartimenté particulier, dont la partie la plus proche du substrat est un film poly(hexyl viologène) - poly(acide acrylique) (PXV-PAA). Le PXV est un polycation aux propriétés rédox et spectroscopiques. Les auteurs mettent le film en contact avec du poly(éthylène imine) (PEI) et décrivent dans un premier temps l'échange entre le PEI et le PXV, déplaçant ce dernier. Ensuite, répétant la même procédure sur le matelas (PXV-PAA) cette fois-ci protégé par l'adsorption et la réticulation d'un film supplémentaire, ils montrent que la structure du matelas est préservée. Ils constatent en effet que l'application d'un potentiel colore le film, ce qui montre que du PXV est toujours présent dans une zone très proche de la surface.

La spectroscopie optique à guide d'onde (ou OWLS pour l'anglais *Optical Waveguide Light Spectroscopy*) est une autre technique que l'on retrouve couplée à une cellule électrochimique. Brusatori et Van Tassel [96] ont montré qu'un tel montage permettait de suivre l'adsorption de macromolécules sur une électrode à laquelle on impose un potentiel fixe. Ils ont mis ce principe en exergue en étudiant l'adsorption de protéines et rapporté, par exemple, que l'adsorption de l'albumine se produisait bien plus rapidement, en atteignant des masses par unité de surface cinq fois plus importantes sous un potentiel de 2 volts que sans contrainte.

Une seconde illustration d'étude où l'appareillage électrochimique sert de stimulus plutôt que de technique de caractérisation est le travail de Boulme-dais *et al.* [37]. Celui-ci décrit la dissolution de films formés sur une électrode-

guide d'onde à partir du couple de polyélectrolytes poly(-L-lysine) - héparine (PLL-HEP) (*cf.* figure 1.8). La dissolution, observée par OWLS, était la conséquence de l'application d'un potentiel de 1.8V par rapport à une électrode de référence d'argent (environ 2,6V par rapport à l'électrode normale à hydrogène). La motivation de ce type de travail est la réalisation de systèmes à même de relarguer une espèce, à vertu curative par exemple, en solution et à volonté *via* le stimulus choisi.

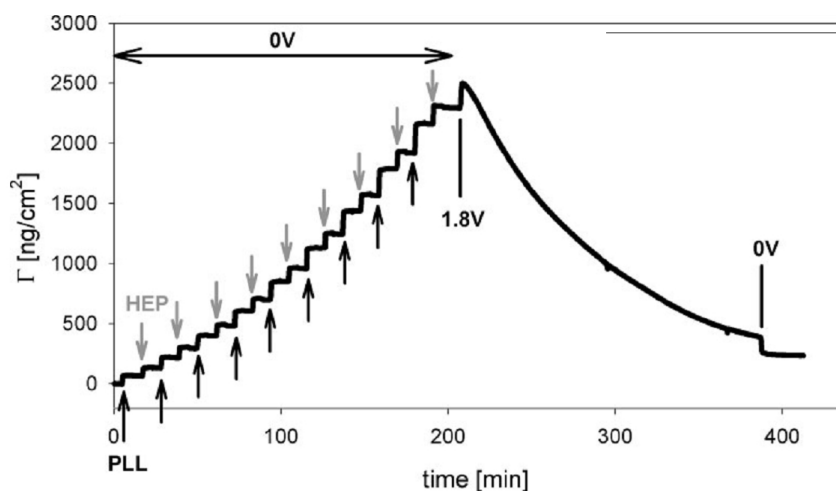


FIG. 1.8 – Quantité de matière adsorbée lors de la construction d'un film multicouche puis de sa dissolution par l'application d'un potentiel, déterminée par OWLS. Courbe issue de la référence [37].

1.3.2 Applications des films LbL impliquant des techniques électrochimiques

Les films obtenus par la technique couche par couche sont souvent étudiés dans l'optique d'applications. Plusieurs domaines sont ainsi concernés, notamment ceux mettant en jeu l'électrochimie, et quelques exemples sont présentés dans cette section.

Membranes à perméation sélective

Une des applications envisageables des films multicouches concerne la réalisation de membranes filtrantes, c'est-à-dire perméables à certaines espèces et imperméables à d'autres. Ce type de membrane peut présenter un intérêt dans un certain nombre de domaines, comme la purification de l'eau, la séparation d'espèces telles que les sucres ou les acides organiques dans l'industrie

alimentaire, le prétraitement d'échantillons pour la détection de molécules cibles dans le cas où plusieurs espèces sont en compétition, ou encore la récupération de réactifs rares ou onéreux en fin de processus dans l'industrie chimique [97, 98, 99]. Ainsi les films multicouches de polyélectrolytes peuvent servir à la mise au point de matériaux à porosité contrôlée et de quelques nanomètres d'épaisseur. La sélectivité des espèces dans la solution filtrée se fait alors en jouant sur l'encombrement stérique, la charge si la membrane elle-même contient des charges, d'autres interactions à l'échelle moléculaire comme l'hydrophobicité et finalement une combinaison de ces interactions. De plus, si la sélectivité est une caractéristique fondamentale pour la réalisation de membranes de nanofiltration performantes, il est également nécessaire de conserver un important taux de perméabilité global - le flux de solution supporté par la membrane sans détérioration.

La technique de dépôt couche par couche de polyélectrolytes est prometteuse dans cette optique puisqu'elle est *a priori* à même de remplir ces critères. En effet, elle permet d'obtenir des films dont la porosité est de l'ordre du nanomètre, qui contiennent par définition un grand nombre de charges électrostatiques et dont l'épaisseur, finement contrôlable, peut être suffisamment faible pour que l'on puisse obtenir des taux convenables de perméabilité.

Plusieurs travaux de l'équipe de Bruening (Michigan State University) font état des efforts fournis dans le sens de la réalisation de telles membranes. Les auteurs adsorbent les films sur des substrats d'alumine poreuse, avant de placer ces derniers dans une cellule séparant deux solutions. La première contient l'ion d'intérêt, la seconde est de l'eau pure. Après une durée arbitrairement choisie, la concentration de l'ion d'intérêt dans la solution qui contenait initialement uniquement de l'eau est déduite de mesures de conductivité ou de chromatographie, selon les cas. Le rapport entre cette concentration et la concentration de la solution mère est nommé perméabilité.

Des films formés à partir de PSS et PAH sont décrits comme étant sept fois plus perméables aux anions monovalents, chlorure et nitrate, qu'aux anions divalents SO_4^{2-} et $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ par exemple. En comparant la perméabilité aux ions monovalents à celle au ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, le rapport passe à plusieurs centaines [98]. Une seconde étude se focalise sur des espèces électrostatiquement neutres et montre que des films $(\text{PSS-PAH})_n$, dans certains cas eux-mêmes recouverts de films $(\text{PAH-PAA})_n$, exhibent des rapports entre les perméabilités au glucose et au glycérol ou au sucrose de l'ordre de la centaine [72]. Néanmoins, les perméabilités aux espèces de masse moléculaire inférieure à la centaine de grammes par mole sont rapportées comme étant beaucoup moins bien discernables.

Selon la technique choisie, les études utilisant des sondes électrochimiques pour la caractérisation de films multicouches peuvent directement donner lieu à des mesures de perméabilité. Les auteurs peuvent en tirer parti pour vérifier la sélectivité de la membrane à la sonde selon son état oxydé ou réduit. La publication de Farhat et Schlenoff [39] donne l'exemple d'un film (PDADMAC-PSS)_n mis en contact avec soit du ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, soit du ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. L'intensité du courant obtenue a été rapportée comme étant vingt à cent fois plus élevée pour l'espèce trivalente, selon la force ionique de la solution contenant la sonde. Ces résultats ont été obtenus par voltampérométrie linéaire sur électrode tournante, technique qui permet d'imposer un flux contrôlé de la solution contenant la sonde vers l'électrode et donc la membrane adsorbée.

Enfin, un intérêt peut être trouvé à la réalisation d'un système à perméabilité sélective « inversable » par un changement simple dans son environnement, tenant lieu de déclencheur. Un exemple est fourni par Park *et al.* [100] qui rapportent la réalisation de films obtenus à partir de poly(acide acrylique) et poly(allylamine hydrochlorée) (PAA-PAH)_n, modifiés pour permettre la réticulation du film après formation. Ils exhibent un comportement inversable, montré par voltampérométrie cyclique. A pH acide, la perméabilité de l'anion trivalent ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est facilitée alors qu'on observe une inhibition partielle de l'intensité du signal fourni par le cation trivalent ruthénium hexaamine $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Au contraire, à pH basique, c'est le signal du ferricyanure qui est inhibé tandis que celui de la sonde cationique se trouve magnifié (*cf.* figure 1.9).

Catalyse de réactions électrochimiques

L'objectif d'un certain nombre d'études électrochimiques de films multicouches est la catalyse de réactions rédox. Ceci permet la détection d'espèces ciblées en solution, avec des applications potentielles particulièrement attractives dans le domaine de la biodétection.

Dans leur série de publications sur le confinement du ferrocyanure dans les films multicouches de polyélectrolytes (*cf.* page 1.3.1), Anzai et son équipe s'inscrivent également dans une perspective de détection par catalyse électrochimique. Le signal en courant donné par une solution d'acide ascorbique mise au contact de films contenant du ferricyanure est dans plusieurs cas augmenté. L'explication en est que le ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ confiné dans le film joue le rôle de médiateur électrochimique, se réduisant en ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ par une réaction rédox dont l'espèce oxydée est l'acide ascorbique. Le signal mesuré est alors la ré-oxydation du ferrocyanure obtenu par ce processus en ferricyanure. Il est d'autant plus important que la concentration de

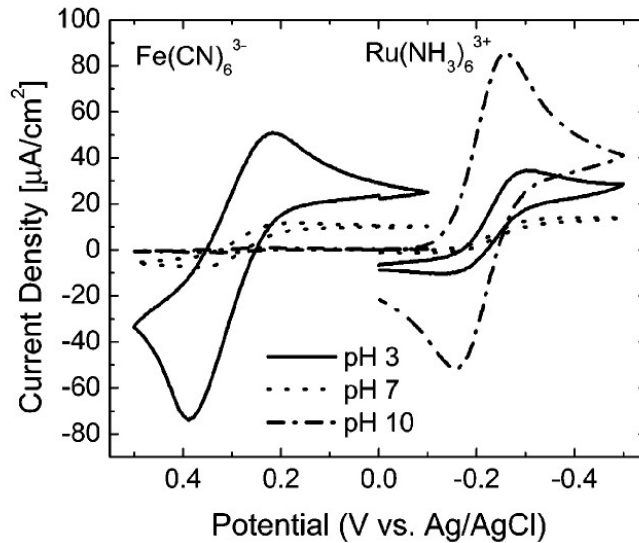


FIG. 1.9 – Perméabilité sélective ajustable par modification du pH d'un film multicouche de polyélectrolytes, illustrée par l'électrochimie du ferricyanure et du ruthénium hexaamine. Courbe issue de la référence [100].

l'espèce rédox dans le film est grande.

Biocapteurs électrochimiques fabriqués avec la technique LbL La fabrication de nouveaux types de biocapteurs est un objectif qui mobilise de nombreux travaux de recherches. L'analyse clinique, l'industrie alimentaire et les sciences environnementales sont des champs d'activités qui ont besoin de moyens fiables, simples et rapides à mettre en œuvre pour la détection quantitative d'espèces chimiques précises, souvent présentes à l'état de traces. L'électrochimie constitue un moyen séduisant et largement utilisé pour la réalisation des biocapteurs correspondants. Nombre de ces travaux utilisent les avantages de la technique couche par couche pour adsorber, sur électrode, des films contenant les molécules à même de réagir avec les espèces d'intérêt.

Des études font état de capteurs basés sur les interactions immunologiques. En améliorant, par exemple, les systèmes existants basés sur des monocouches d'antigène par simple incorporation dans des films multicouches, il a été possible d'améliorer la sensibilité du capteur. Ainsi pour des capteurs basés sur l'antifluorescéine isothiocyanate (anti-FITC) [101], la sensibilité a pu être multipliée par un facteur 4 et sur l'anti-immunoglobuline G (anti-IgG) [102] par un facteur 1,5.

Une autre illustration peut être faite en rapportant une série de publications de l'équipe de Rusling [103, 104, 105] de l'université du Connecticut. Ces

travaux traitent de systèmes visant à la détection sélective, par électrochimie, d'ADN oxydé (c'est-à-dire endommagé), *via* la médiation de complexes d'osmium ou de ruthénium. Ces complexes ont été greffés sur des polyélectrolytes et adsorbés à la surface de l'électrode par la technique couche par couche.

Biocapteurs basés sur des enzymes Les applications de biodétection en appellent souvent à l'utilisation des enzymes. Elles tiennent le rôle de catalyseurs de réactions dont les réactifs, dénommés substrats, sont précisément des espèces chimiques courantes dans la nature et le vivant comme le glucose, le nitrate, l'acide lactique ou le cholestérol. Chaque enzyme réagit en outre de manière extrêmement sélective à un substrat donné, ce qui permet d'utiliser le biocapteur sur des échantillons sans avoir à les purifier au préalable.

Dans le cas des oxydoréductases, la réaction qui a lieu est détectable électrochimiquement. Ceci permet de fabriquer des électrodes modifiées qui constituent des sondes qu'il suffit de plonger dans l'échantillon. Cependant, cela nécessite d'immobiliser l'enzyme sur une électrode ce qui peut s'avérer difficile. L'activité d'une enzyme peut en effet en être altérée. Elle est particulièrement affectée lorsque la protéine subit des contraintes modifiant sa conformation par rapport à celles rencontrées en milieu cellulaire ; l'adsorption sur la surface métallique d'une électrode conduit précisément à ce type de dénaturation.

Une solution à ce problème peut être apportée en intégrant des enzymes dans des films multicouches. Il est alors possible de contrôler précisément l'architecture dans laquelle elles seront confinées. Dès 1995, Lvov et al. [106] ont montré qu'il était possible de construire par la technique LbL des films contenant toute une série de protéines, dont par exemple la glucose-oxidase (GOx) largement réutilisée ensuite pour son activité enzymatique. Les auteurs mentionnent déjà la possibilité de réaliser au sein de ces systèmes des réactions enzymatiques complexes et donc d'entrevoir des applications de biodétection.

Mizutani et al. [107] ont ensuite fait état de l'utilisation de films construits avec la GOx et la poly-L-lysine (PLL) comme biocapteur, avec l'oxygène pour médiateur. Des études suivantes ont introduit la médiation d'espèces redox spécifiquement greffées au polyélectrolyte associé à la GOx ou à une autre enzyme, comme des groupements ferrocène [108, 65], viologène [109] ou des complexes d'osmium [110]. Ce greffage permet le contrôle de la quantité de médiateur dans le film (principalement *via* le taux de substitution des groupements oxydoréducteurs et du nombre de dépôts) ainsi que de travailler à des potentiels plus accessibles que dans le cas où le dioxygène est le médiateur.

1.4 Films composites organiques/inorganiques

Les matériaux composites représentent une approche largement mise à profit dans la quête de nouvelles propriétés inaccessibles avec des matériaux « purs ». Bien qu'ils connaissent actuellement un engouement important, ils sont utilisés depuis fort longtemps. Le torchis, mélange séché de boue et de débris minéraux ou végétaux divers utilisé dans la construction de bâtiments, ou le béton, plus proche de nous chronologiquement, en sont des exemples courants. Dans la recherche actuelle, les matériaux composites polymères-inorganique présentent un intérêt tout particulier. Il s'agit d'allier des qualités de chaque composant, en l'occurrence la faible masse volumique, la souplesse de la fonctionnalisation chimique ou encore la facilité et le faible coût de la mise en œuvre industrielle des polymères d'une part, et les propriétés mécaniques, chimiques, optiques, magnétiques ou encore électriques des composés inorganique d'autre part. En particulier, les matériaux dits « nanocomposites », c'est-à-dire dont l'un des composants au moins est groupé en domaines de dimension nanométrique, motive de nombreux travaux de recherche [111].

Deux raisons permettent d'expliquer cet intérêt pour les petites tailles. La première est que les propriétés électriques et magnétiques d'un matériau sont modifiées lorsque ses atomes sont confinés dans un volume suffisamment petit. Le comportement des électrons est alors perturbé, ce d'autant plus que les propriétés diélectriques du milieu contigu sont différentes. Ainsi, des particules magnétiques enrobées dans du matériau isolant permettent l'élaboration de matériaux magnétiques doux qui peuvent conduire à la réduction de la taille des moteurs électriques, ou encore leur fonctionnement efficace à des températures plus élevées [112]. D'autres matériaux possédant une architecture comparable, mais utilisant des particules inorganiques de siloxane ou de sulfure de zinc, sont étudiés pour leur constante diélectrique particulièrement faible. Un matériau possédant cette caractéristique est par exemple indispensable pour la mise au point de transistors à effet de champ plus efficaces [113].

La seconde explication de l'intérêt des matériaux nanocomposites réside en des rapports surface sur volume très grands qui permettent, avec une masse de matériau restreinte, d'obtenir une très grande surface spécifique. Pour exacerber cette propriété, les particules inorganiques poreuses ou zéolites sont particulièrement intéressantes. Cette approche est, par exemple, prise pour la réalisation de membranes de séparation des gaz [114, 115], de matériaux permettant une catalyse photoinduite [116] ou encore pour la modification d'électrodes pour la biodétection [117].

Films composites formés par la technique LbL

Etant donnée la convergence des deux domaines pour ce qui concerne l'importance de l'échelle nanométrique, il n'est pas étonnant que le thème des matériaux nanocomposites ait été exploité dans le cadre de la technique multicouche. En effet, en appliquant le principe de construction LbL à deux solutions contenant respectivement des polyélectrolytes et des nanoparticules inorganiques de charge opposée, c'est, par définition, un film de matériau nanocomposite que l'on obtient. Sitôt après les premières publications relatives aux films multicouches de polyélectrolytes, de nombreux travaux ont rapporté la construction et la caractérisation de films contenant des particules inorganiques. Ceux-ci ont été réalisés par dépôt alterné d'un polyélectrolyte et de particules de sulfure de cadmium [118], de silice [119], d'oxydes métalliques [120], d'argiles [11], de polyoxométalates [121] ou de colloïdes métalliques [122].

Les applications visées sont nombreuses, par exemple des revêtements superhydrophobes [123] ou superhydrophiles [124]. La seconde référence correspond à un travail dans lequel le film obtenu n'est plus composite mais purement minéral, mêlant silice et dioxyde de titane. Ces deux espèces ne sont cependant adsorbées sur la surface modifiée qu'après une première adsorption d'un polyélectrolyte, selon le principe LbL. La partie polymérique est ensuite éliminée par calcination dans un second temps, et le revêtement obtenu possède à la fois la propriété d'être antiréfléchissant et superhydrophile sous rayonnement ultraviolet.

Une autre application consiste en la mise au point de membranes biocompatibles. En construisant des films multicouches à l'aide de poly(styrène sulfonate) (PSS) et de particules de dioxyde de titane, des chercheurs [125] ont mis au point un revêtement favorisant l'adhésion et la prolifération de cellules souches animales sur la surface. Un bon contrôle de la qualité de l'adhésion grâce à la rugosité du film, qui augmente avec le nombre de cycles de dépôt, a par ailleurs pu être obtenu.

Les films LbL composites peuvent également être exploités pour la réalisation de capteurs de mesure de grandeurs macroscopiques comme la température ou la pression. Un article rapporte la formation de films multicouches à partir de poly(allylamine hydrochlorée) (PAH) et de poly(styrène sulfonate) (PSS), dans lesquels une étape de dépôt intermédiaire a permis d'enfouir des colloïdes d'or d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Ces films ont ensuite été détachés de leur substrat par la dissolution d'une couche intermédiaire sacrificielle, et les membranes autosupportées résultantes ont été déposées sur un second substrat comprenant des pores de plusieurs centaines de micromètres (*cf.* figure 1.10). Des mesures utilisant un dispositif de nanoindentation ont

permis de montrer que le système se comportait comme un détecteur de variation de pression ou de température extrêmement sensibles. En termes de pression, la sensibilité est en effet de deux à trois ordres de grandeur inférieure à l'équivalent du seuil d'audibilité de l'oreille humaine, tandis qu'en température, les auteurs avancent une précision meilleure que le millikelvin [126].

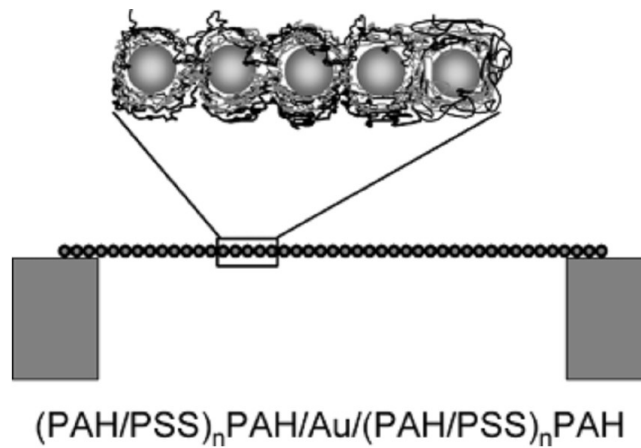


FIG. 1.10 – Représentation schématique de la structure d'une membrane autosupportée, formée par la technique LbL appliquée à des polyelectrolytes et des colloïdes d'or. Schéma issu de la référence [126].

Les structures présentant plusieurs échelles de taille peuvent apporter un intérêt supplémentaire aux films composites construits par la méthode LbL. L'exemple d'un article publié par l'équipe de N. Kotov illustre bien cette approche et décrit la construction d'un revêtement d'électrode permettant la perméation sélective de la dopamine par rapport à l'acide ascorbique. La dopamine, un neurotransmetteur important, est détectable par électrochimie, mais le signal correspondant est très proche de celui de l'acide ascorbique, présent lui aussi dans le cerveau. Le film étudié est composé de poly(acide acrylique) (PAA) et de particules de dioxyde de titane. Ces dernières, formées à partir de colloïdes d'argent revêtus d'une fine couche de TiO_2 dont le cœur métallique est ensuite dissous dans une solution d'ammoniac, se présentent finalement sous la forme de capsules d'oxyde de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Leur paroi comporte des pores de quelques nanomètres de diamètre. Le passage d'ions à travers des pores de cette dimension est largement influencé par la charge du matériau, puisque l'espace à traverser est compris dans la double couche électrique du matériau. C'est ce qui permet la perméation préférentielle de la dopamine, chargée positivement, par rapport à l'acide ascorbique négatif. La porosité nanométrique et la charge négative

du dioxyde de titane permettent donc la sélectivité ; la taille des capsules permet de conserver une perméation meilleure que dans le cas d'un matériau poreux dense ; la technique LbL permet finalement de recouvrir une surface d'aire macroscopique de ce matériau avec un contrôle très fin de l'épaisseur et de la composition du film obtenu [70].

Enfin, une approche particulièrement intéressante est celle du biomimétisme. Dans le domaine des films multicouches composite, le dépôt alterné de poly(diallyl diméthylamine chloré) (PDADMAC) et de plaquettes de montmorillonite a été effectuée dans l'optique de reproduire la structure naturelle de la nacre (*cf.* figure 1.11). La nacre possède des propriétés mécaniques intéressantes, dues à une structure de type « brique et mortier », combinant la dureté de plaquettes de carbonate de calcium et l'élasticité de couches de quelques dizaines de nanomètres de protéines. Les auteurs ont caractérisé les membranes autosupportées de différentes épaisseurs, jusqu'à près de $5\text{ }\mu\text{m}$. Ces dernières, formées après 200 cycles complets d'adsorption, ont présenté sous étirement un module de Young d'environ 11 GPa , assez proche de celui de matériaux osseux issus du vivant ($17\text{ à }19\text{ GPa}$ chez l'être humain) mais en deçà des 64 GPa de la nacre. La résistance à la traction de la membrane atteint en revanche des valeurs équivalentes à celles de la nacre. [127].

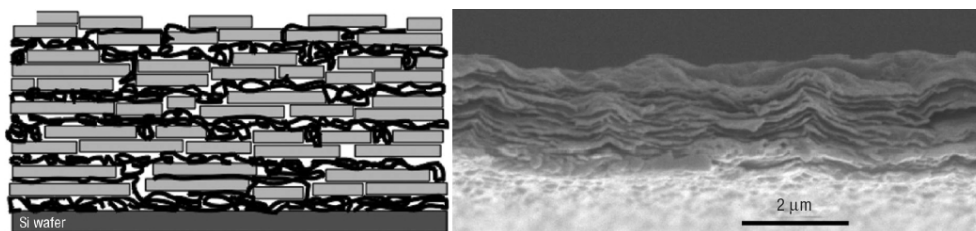


FIG. 1.11 – Schéma représentant la structure à l'échelle nanométrique d'un film multicouche de chaînes de PDADMAC et de plaquettes de montmorillonite. Cliché par microscopie électronique à balayage d'une coupe du matériau correspondant. *Illustrations issues de la référence [127]*

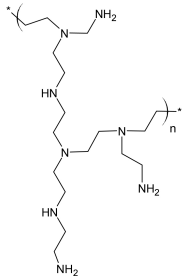
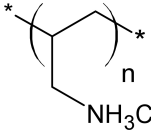
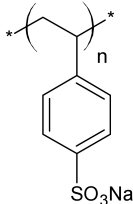
Chapitre 2

Matériel et méthodes

2.1 Généralités

2.1.1 Espèces chimiques utilisées

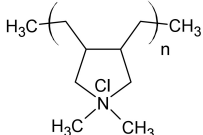
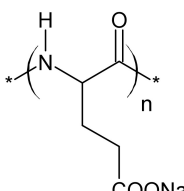
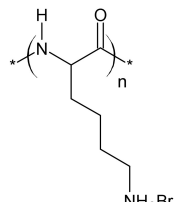
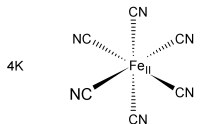
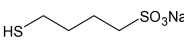
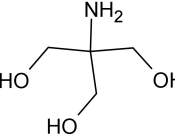
Les espèces chimiques utilisées pour la réalisation du travail présenté dans cette thèse ont été obtenues auprès de la société SIGMA-ALDRICH et utilisées sans étape supplémentaire de purification. Elles sont représentées dans les tableaux suivants.

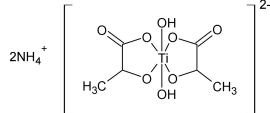
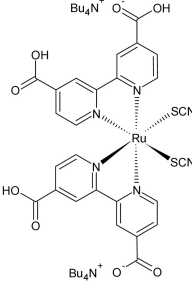
 poly(éthylène imine) PEI	 poly(allylamine hydrochlorée) PAH	 poly(styrène sulfonate) PSS
---	--	---

2.1.2 Protocole de nettoyage

L'eau utilisée pour la préparation de l'ensemble des solutions et la réalisation des expériences a été obtenue par filtration dans un système de filtration milli-Q (MILLIPORE) et présente une résistivité de 18,2 $M\Omega.cm$. Ce

Chapitre 2

 poly(diallyl diméthylamine chloré) PDADMAC	 poly(acide L-glutamique) PGA	 poly(L-lysine) PLL
 Ferrocyanure de potassium (ou hexacyanoferrate(II) de K) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	 Mercaptopropane sulfonate de Na MPS	 Tris(hydroxyméthyl)aminométhane TRIS

 bis(ammonium lactato) dihydroxyde de titane Ti_{IV} TiBisLac	 Ru535 bis-TBA
---	---

type d'eau sera désignée comme « eau milliQ » dans la suite de ce manuscrit. Pour les solutions de nettoyage et selon les cas, c'est soit de l'eau milliQ, soit de l'eau déminéralisée, atteignant une résistivité de 12 à 14 $M\Omega.cm$ à l'air libre, qui a été employée. L'éthanol employé pour les rinçages est d'une pureté dite « absolute » ou supérieure.

Le protocole de nettoyage le plus courant, auquel il sera fait référence dans le reste de ce chapitre, est le suivant. La pièce à nettoyer est en premier lieu rincée à l'éthanol puis à l'eau déminéralisée. Elle est ensuite plongée dans

une solution de surfactant HELLMANEX (HELLMA GmbH, Allemagne) à une concentration de 2% en masse et chauffée à une température de 60 à 80 ° C. Ce bain dure 30 minutes et est suivi d'un rinçage abondant à l'eau déminéralisée, jusqu'à la disparition des traces visibles de surfactant. Un second bain, d'une durée de 30 minutes, intervient alors dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M maintenue à une température de 60 à 80 ° C. Ce second bain a pour but d'assurer la désorption des molécules de surfactant. La pièce est enfin rincée à l'eau milliQ avant d'être séchée soit à l'étuve, soit sous flux d'azote.

2.2 Préparation des films multicouches

L'adsorption de films multicouches de polyélectrolytes nécessite de suivre le cycle présenté par la figure 1.2, page 19, constitué d'une série de mises en contact de la surface à revêtir avec diverses solutions. Comme cela a déjà été mentionné, ces mises en contact peuvent être réalisées de différentes manières. Cette section vise à décrire, parmi ces dernières, celles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

2.2.1 Méthode de trempage

C'est la méthode originale et aussi la plus simple de mise en œuvre pour la construction de films multicouches. La mise en contact de la surface avec chaque solution se fait par simple trempage du substrat dans un bécher. Chaque étape de dépôt consiste en un bain de 5 minutes dans la solution polyélectrolytique, suivi de trois bains de rinçage dans des béchers différents de solution tampon. La durée de chaque rinçage est de 100, 100 et 120 s respectivement.

Les volumes de rinçages mis en place dépendent de la surface qui sera en contact avec les solutions lors du processus. Par exemple dans le cas des lames de silicium utilisées pour les mesures ellipsométriques, la surface mouillée est d'environ 6 à 8 cm^2 . Le volume de chaque solution de rinçage choisi dans ce cas est de 160 ml . Dans tous les autres cas de figure, le rapport entre le volume de chaque solution de rinçage et la surface mise en contact avec la solution polyélectrolytique est égal ou supérieur à cet exemple.

Les mêmes béchers contenant les mêmes solutions (polyélectrolytiques ou de rinçage) sont utilisés pour des constructions allant jusqu'à 15 cycles complets au maximum, à l'issue de quoi ils sont changés ou nettoyés. Chaque échantillon est construit en utilisant des béchers propres ou neufs et des solutions fraîches.

Utilisation du bras automatisé Dans la plupart des expériences effectuées pour lesquelles la construction des films multicouches a été réalisée par trempage, un bras automatisé a été employé. Celui-ci consiste en une pince à échantillon fixée à un bras monté sur trois axes mobiles et piloté par une interface informatique dédiée. L'ensemble, ainsi que les béciers contenant les diverses solutions sont situés dans une enceinte fermée. Le protocole (durées de mise en contact, volume des solutions de rinçage, *etc.*) décrit ci-dessus pour le trempage manuel est respecté.

Construction du film par flux des solutions Dans le cas des techniques de caractérisation permettant des mesures *in situ* (spectroscopie infrarouge en mode ATR et microbalance à cristal de quartz), la construction des films s'est faite au sein même de la cellule de mesure. Dans ce cas, les différentes solutions sont mises en contact avec le substrat par circulation à travers un circuit dédié. Le détail du protocole est particulier à chaque méthode et est donc décrit dans les sections correspondantes.

2.2.2 Méthode de nébulisation

La mise en contact du substrat avec les différentes solutions peut également se faire par nébulisation. Cette méthode a été adoptée dans certains cas pour la construction de films en vue de mesures ellipsométriques, par exemple. A cette fin, on utilise des nébuliseurs (*Ref.* 0110.1, ROTH, Allemagne). La surface à revêtir est placée verticalement et la première solution polyélectrolytique est nébulisée pendant une durée de 5 s. Suit une période de repos de 10 s, permettant le drainage de la solution sous l'effet de la gravité, puis la nébulisation de la solution tampon pour une durée de 5 s. Celle-ci permet le rinçage du film et la désorption des polyions en excès, avant une nouvelle période de repos de 10 s. La suite de la construction se fait alors avec la nébulisation de la seconde solution de polyélectrolytes. Cette étape se déroule de manière identique et vient compléter le cycle de dépôt.

Chaque nébuliseur est réutilisé pour plusieurs expériences et est dédié à une espèce polyélectrolytique dans un type de tampon. Entre chaque expérience, les nébuliseurs sont rincés à l'éthanol puis abondamment à l'eau milliQ.

2.3 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique de caractérisation des interfaces couramment utilisée. Elle a pour avantages d'être non destructive, comme

toutes les méthodes optiques, d'offrir une mesure rapide et particulièrement sensible. Elle permet en effet des résolutions de l'ordre de la fraction de nanomètre dans la mesure de l'épaisseur d'un film homogène. Son inconvénient majeur est lié à l'interprétation de la mesure, nécessitant un modèle du système étudié. Une mesure fournit en effet deux grandeurs, les angles ellipsométriques Δ et Ψ . Il est donc nécessaire de faire appel à un modèle pour remonter à des paramètres structuraux du film comme l'épaisseur et l'indice de réfraction. Il est par conséquent nécessaire d'avoir une bonne connaissance des caractéristiques de l'échantillon étudié et de faire des hypothèses d'uniformité et d'homogénéité du revêtement.

Dans le cadre de ce travail, le modèle utilisé a été celui d'une couche homogène et uniforme, à indice de réfraction fixé. L'ellipsométrie a permis de suivre la construction de films à différentes étapes de dépôt et de comparer les épaisseurs de films différents.

Principe de la mesure L'ellipsométrie est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Le résultat de cette mesure est le couple d'angles Ψ et Δ qui sont définis par l'équation :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.1)$$

où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion des composantes polarisées parallèlement et normalement au plan d'incidence, respectivement. Le coefficient de réflexion est défini comme le rapport entre les expressions complexes des champs électriques de l'onde lumineuse réfléchie et de l'onde incidente.

On relie les caractéristiques du film au couple (Δ, Ψ) à l'aide d'un modèle consistant en des couches superposées d'indices de réfraction et d'épaisseur différents. La section suivante en offre un exemple simple. En attribuant des valeurs arbitraires aux différents paramètres de ce modèle, il est possible d'obtenir par les équations donnant r_p et r_s le couple (Δ, Ψ) correspondant. En appliquant ensuite un algorithme de minimisation de la différence entre ce couple calculé et les valeurs expérimentales, il est possible de remonter à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film.

En pratique, la mesure s'est faite selon la méthode de l'ellipsométrie à extinction. Le montage optique est celui schématisé par la figure 2.1. Le rayonnement traversant le polariseur est polarisée de manière rectiligne. En traversant le compensateur, fait d'un matériau biréfringent, la polarisation devient elliptique. Puis, par réflexion sur la surface de l'échantillon, cette polarisation change à nouveau d'état avant de passer par le second polariseur,

appelé analyseur. Lors de la mesure proprement dite, ce sont les deux polariseurs qui sont déplacés, par rotation dans le plan normal à l'axe optique.

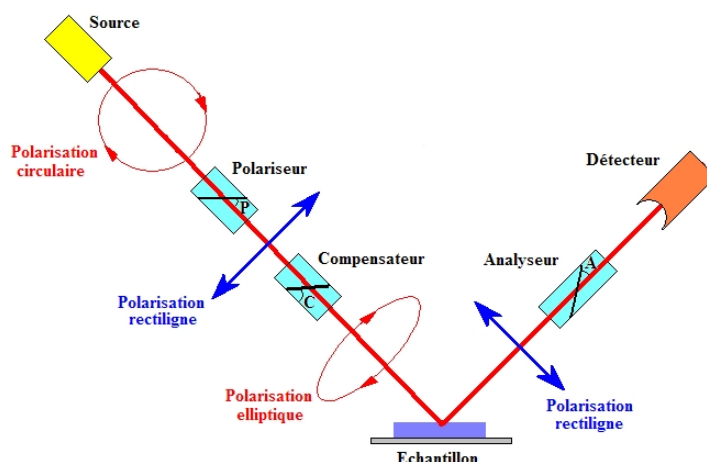


FIG. 2.1 — Schéma du montage optique de l'ellipsomètre. Entre chaque élément, la polarisation de la lumière issue du laser est donnée.

Il existe une position du premier polariseur telle que les effets combinés de la traversée du compensateur et de la réflexion sur la surface de l'échantillon conduisent à obtenir un état de polarisation rectiligne. Dans ce cas, il existe une position de l'analyseur telle que tout le rayonnement est « éteint » en sortie du banc optique. Une mesure d'ellipsométrie à extinction consiste en la recherche de cette situation, c'est-à-dire du couple de positions spécifiques du polariseur et de l'analyseur telles que l'intensité du rayonnement en sortie, mesurée à l'aide d'une photodiode, est minimale. Tous les éléments du montage autres que l'échantillon étant connus, les deux angles représentant ces positions spécifiques des polariseurs permettent d'obtenir les grandeurs Δ et Ψ caractéristiques de la surface.

Matériel et protocoles expérimentaux Les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées à l'aide d'un ellipsomètre PLASMOS modèle SD2300 ou JOBIN YVON modèle PZ2000. Dans les deux cas, la longueur d'onde du faisceau incident est celle d'un laser *HeNe*, soit $632,8\text{ nm}$ et l'angle d'incidence (défini comme l'angle entre le faisceau incident et la normale au point d'incidence) de 70° . Les substrats utilisés pour le dépôt des films dans le cadre des mesures ellipsométriques sont des lames de silicium (WAFERNET, Inc., Etats-Unis). Les paramètres utilisés pour le calcul de l'épaisseur du film à partir des mesures de Δ et Ψ sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

	Epaisseur	n'	n''
Air	-	1,0	0,0
Film étudié	d_{film}	1,465	0,0
Silicium	-	3,0485	0,02

TAB. 2.1 – Paramètres utilisés pour l’interprétation des mesures d’ellipsométrie dans ce manuscrit, sauf mention contraire. n' et n'' désignent respectivement les parties réelle et imaginaire de l’indice de réfraction de la couche correspondante. Le modèle repose sur l’hypothèse d’une couche homogène (« film étudié ») prise entre deux milieux d’épaisseur infinie, l’air et le substrat, avec des interfaces planes.

Chaque lame de silicium a été traitée avant tout dépôt de film. Un premier lavage à l’éthanol et à l’eau déminéralisée a été appliqué afin d’éliminer les impuretés les plus grossières. Il a été suivi d’un bain de 30 *min* dans un cristalliseur contenant de l’acide sulfurique à 95%, puis d’un second bain de la même durée dans un mélange 50/50 en volume de méthanol et de solution d’acide chlorhydrique à 37%. Chaque bain a été suivi d’un rinçage vigoureux à l’eau milliQ. A la surface qui sera revêtue du film à étudier, se forme une fine couche de silice. Sa faible épaisseur, typiquement inférieure à 2 *nm*, et son indice de réfraction proche de celui des films de polymères, permettent cependant de l’« ignorer » dans le modèle présenté ci-dessus. En réalité elle est considérée dans le modèle comme faisant partie intégrante du film lui-même.

Les films multicouches de polyélectrolytes ont été déposés sur ces lames par nébulisation ou par trempage à l’aide du robot (voir section 2.2, page 47). Les mesures s’effectuant à sec, les échantillons ont été séchés à la fin de la construction du film à l’aide d’un flux d’azote, après avoir été rapidement rincés à l’eau distillée. Ce rinçage permet d’éviter la formation de cristaux de sel issus de la solution tampon lors du séchage, dont la présence fausserait la mesure.

2.4 Microbalance à cristal de quartz

!!!!!!! ajouter ref [128]

La microbalance à cristal de quartz (de sigle courant QCM, pour *Quartz Crystal Microbalance*) a été développée à la fin des années 50. Cette technique est basée sur la mesure du changement de fréquence de résonance lors des oscillations d’un cristal de quartz à la surface duquel s’effectue une adsorption. Les propriétés piézoélectriques du quartz sont mises à contribution et permettent à la fois l’application du signal d’excitation et la mesure de la réponse à ce stimulus. La technique conduit à des mesures de masse adsorbée atteignant des résolutions inférieures à 10 *ng.cm²*, ce qui offre la possibilité

de suivre l'adsorption de monocouches moléculaires.

Dans le cas idéal d'un film adsorbé rigide, en l'absence de frottements et d'effets viscoélastiques, l'équation de Sauerbrey peut être appliquée. Elle lie la masse adsorbée par unité de surface m au changement de fréquence de résonance du cristal ΔF :

$$m = -C\Delta F \quad (2.2)$$

où C est une constante dépendant de la masse du cristal. Pour l'appareillage utilisé au cours de ce travail, C vaut environ $17,7 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$.

Prendre pour modèle ce cas idéal en vue de l'interprétation de mesures réelles du revêtement d'une surface par un film au contact d'un liquide revient à ignorer les forces de friction au sein du film, à l'interface film-solution et dans la région de la solution voisine de l'interface. Il est possible de tenir compte de ces dernières en considérant la dissipation du signal qui a lieu à partir de l'instant où le signal d'excitation cesse.

Une extension de la technique, appelée QCM-D (pour Quartz Crystal Microbalance with Dissipation), consiste à n'appliquer le signal d'excitation sinusoïdal que pendant des intervalles de temps brefs, typiquement quelques microsecondes, séparés de périodes de relaxation pendant lesquels on effectue la mesure. A l'instant où le signal d'excitation est coupé, l'amplitude des oscillations diminue de manière exponentielle en raison des forces de friction. Il existe des modèles qui permettent de déduire des informations sur les propriétés viscoélastiques du film, à partir de l'enregistrement de cette relaxation. Ce type d'interprétations n'a cependant pas été exploité dans le cadre de cette thèse et seules les évolutions de la fréquence de résonance seront commentés.

Matériel et protocoles expérimentaux L'appareillage de QCM utilisé est de modèle QCM-D301 (Q-Sense, Göteborg, Suède). Il comprend une cellule de mesure d'un volume d'environ $80 \mu\text{L}$ permettant le flux de solutions au-dessus du substrat d'adsorption, ainsi qu'un thermostat à effet Peltier. Cela permet de contrôler la température de la solution dans la cellule avec une précision de $0,05^\circ\text{C}$ dans la gamme de températures comprises entre 15 et 45°C . Les cristaux de quartz sont issus du même fournisseur et sont constitués d'un disque d'environ 1 cm de diamètre pris entre deux lames d'or (*cf.* figure 2.2). Ces dernières constituent les électrodes par lesquelles est appliqué le signal d'excitation. Les cristaux utilisés dans le cadre de ce travail ont une de leurs électrodes recouverte d'une fine couche de silice, sur laquelle sera adsorbé le film à étudier.

Le signal d'excitation est sinusoïdal, d'une fréquence de 5 MHz . La lecture de la réponse se fait à cette fréquence fondamentale, ainsi qu'aux trois premières harmoniques impaires, soit à 15, 25 et 35 MHz . En pratique on utilise surtout ces composantes harmoniques, car il est expérimentalement plus difficile d'éviter les dérives et les instabilités à la lecture de la fréquence fondamentale.

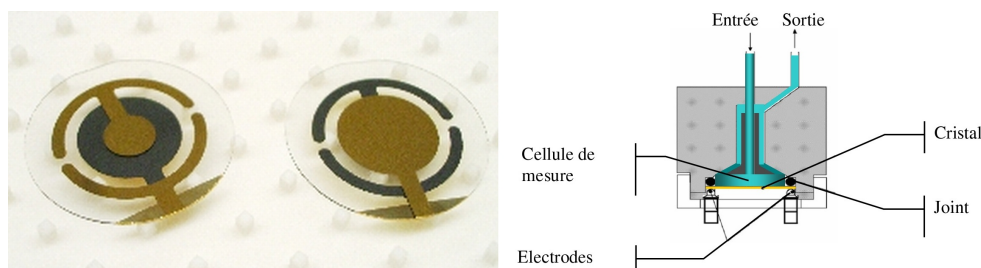


FIG. 2.2 — Photographies d'un cristal de quartz pris entre ses deux électrodes d'or. — Schéma d'une cellule de QCM. Le serpent, non représenté, est en amont de l'entrée et d'une valve permettant l'écoulement du liquide du serpent soit vers la cellule, soit vers une évacuation dédiée aux volumes de rinçages.

Le cristal de quartz utilisé est neuf pour chaque expérience. Le reste du circuit est nettoyé par la méthode décrite section 2.1.2, page 45, avant chaque expérience. Le flux des diverses solutions vers la cellule, réglé par vannes manuelles, passe en premier lieu par un serpent intégré au système thermostaté, de manière à limiter les instabilités dues à l'échange thermique entre l'ensemble cristal-film et la nouvelle solution.

La construction d'un film multicouche de polyélectrolyte, réalisée *in situ*, se fait selon le protocole suivant. Le cycle de dépôt d'une couche, en commençant avec la solution tampon présente dans la cellule, démarre par l'injection dans le serpent d'environ 2 $m\ell$ de la solution de polyélectrolyte. Un laps de temps minimal de 2 minutes est respecté pour l'équilibrage de la température de ce volume à la température de la cellule pour les expériences réalisées à 25 °C. Dans le cas des températures de 45 ou 15 °C, plus éloignées de l'ambiante, cette durée minimale est de 5 minutes. La solution est ensuite déplacée du serpent vers la cellule et laissée en contact avec la surface pendant 10 minutes. Cette période est mise à profit pour rincer le serpent à l'aide de la solution tampon, avant de laisser environ 2 $m\ell$ de solution tampon s'équilibrer à la température de travail. A l'issue de cette période de 10 minutes d'adsorption, ce volume est déplacé vers la cellule, rinçant la solution polyélectrolytique, et est maintenu en contact avec la surface pendant 10 minutes pour permettre la désorption des chaînes faiblement liées au substrat. Pendant ce laps de temps, environ 2 $m\ell$ de la solution du

second polyélectrolyte sont placés dans le serpentin pour atteindre l'équilibre thermique avec le thermostat avant l'injection dans la cellule.

Le cycle est ainsi répété pour chaque dépôt, les mesures de masse adsorbée se faisant tout au long du processus, avec une résolution en temps de l'ordre de la dizaine de secondes, selon les paramètres utilisés.

2.5 Calorimétrie isotherme à titrage

La calorimétrie isotherme à titrage (ITC pour *isothermal Titration Calorimetry*) est une technique permettant la détermination de la variation de grandeurs thermodynamiques lors du mélange de deux solutions. Il s'agit le plus souvent de caractériser des réactions de complexation entre macromolécules et ligands biologiques, ou autres ligands et récepteurs. Elle est basée sur la mesure de la puissance calorifique nécessaire pour maintenir à température constante un volume d'une solution A dans laquelle on injecte périodiquement de petits volumes d'une solution B. Dans le cas des travaux présentés dans cette thèse, les solutions A et B sont respectivement des solutions d'un polycation et d'un polyanion dont le couple est connu pour pouvoir former des films multicouches. Elles sont en outre préparées dans une solution tampon commune.

Le calorimètre, représenté par la figure 2.3, comprend deux cellules d'un volume de 1,44 mL. Lors d'une expérience, ces deux cellules contiennent la même solution A et sont maintenues à la température de travail T . La cellule de travail (*sample cell*) est celle dans laquelle est ensuite injecté à l'aide d'une seringue de précision (*syringe*) un volume de 10 μL de la solution B, à la température T elle aussi. Le système mesure alors l'écart de température ΔT entre la cellule de travail et la cellule de référence (*reference cell*). Un module Peltier permet de chauffer ou refroidir la cellule de travail de manière à conserver ΔT aussi proche que possible de 0. C'est la puissance à fournir pour parvenir à maintenir cet équilibre thermique (DP pour *Differential Power*) en fonction du temps qui constitue les données récoltées. Une hélice reliée à un moteur (*stirring*) permet l'agitation constante de la solution pour assurer une homogénéité optimale du mélange, tout au long de l'expérience.

Les expériences d'ITC présentées plus loin dans ce travail ont consisté en la mesure de DP pour les premières injections de la solution B dans la solution A. Le rapport des concentrations molaires en unités répétitives $\frac{[u.r.B]}{[u.r.A]}$ dans le mélange reste, dans tous les cas considérés, inférieur ou égal à 2%. En restant dans ce domaine où l'espèce de la solution B est largement minoritaire dans le mélange obtenu, on peut négliger les interactions entre molécules de

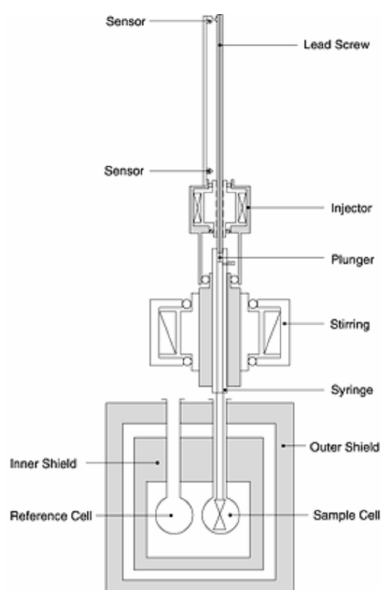


FIG. 2.3 – Schéma du montage expérimental de calorimétrie isotherme à titrage.

l'espèce B . Dans cette hypothèse, la valeur de la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à pression constante est obtenue par intégration de la puissance mesurée par rapport au temps. Cette intégration donne directement la variation d'enthalpie due à l'injection, connaissant le nombre de moles de l'espèce B injectées dans la cellule.

Cette enthalpie globale comprend deux contributions. La première est une variation d'enthalpie due à la dilution de l'espèce polyanionique B . Elle peut être quantifiée en réalisant une expérience de référence, lors de laquelle les cellules ne contiennent que de la solution tampon. La seconde contribution est la variation d'enthalpie due à la complexation des polyélectrolytes A et B . Elle représente pour nous la grandeur d'intérêt dans les expériences d'ITC. Elle est obtenue en soustrayant la variation d'enthalpie de dilution à celle de l'enthalpie globale.

Matériel et protocoles expérimentaux Le montage d'ITC est un microcalorimètre VP-ITC (MICROCAL, Etats-Unis). Les cellules ont un volume de $1,44\text{ ml}$ et les volumes injectés par la seringue de précision sont de $10\text{ }\mu\text{L}$. La vitesse d'agitation est de 300 tours par minute et chaque injection est suivie d'une période de repos de 10 minutes, afin de permettre l'équilibrage du système. Les enthalpies, obtenues par intégration des pics de puissance par rapport au temps, sont calculées à l'aide du logiciel ORIGIN PRO 7.0 (ORIGINLAB Corp., Etats-Unis) en prenant une droite pour ligne de base.

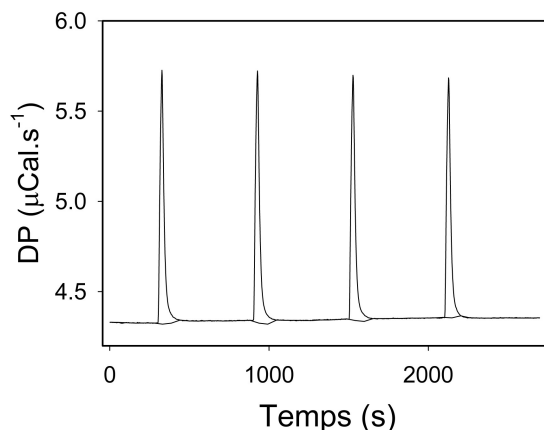


FIG. 2.4 – Courbe brute obtenue par ITC. Les pics sont la conséquence de l'injection consécutive de quatre volumes de solution B de poly(acide-L-glutamique) (PGA) dans une solution A de poly(allylamine hydrochlorée) (PAH). La solution tampon contient 150 *mM* de NaCl et le pH est de 7,4. T vaut 25 °C. La seconde courbe correspond à l'expérience de référence permettant de déterminer la variation d'enthalpie due à la dilution du PGA. Dans cet exemple, l'enthalpie de dilution est très faible ; il existe des cas où l'enthalpie de dilution est plus grande en valeur absolue que l'enthalpie de complexation.

2.6 Méthodes de caractérisation spectroscopique

Les spectroscopies dans les domaines de rayonnement de l'ultraviolet à l'infrarouge sont des techniques de caractérisation très courantes dans les sciences physiques et chimiques en général. Elles tirent parti des interactions entre le rayonnement lumineux et les molécules et offrent l'avantage de permettre la détection de signatures caractéristiques de nombreuses espèces chimiques.

2.6.1 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie dans les domaines ultraviolet et visible a été utilisée en mode de transmission, le film étudié étant déposé sur une lame de quartz, après séchage de cette lame sous flux d'azote. Dans ces conditions, la loi de Beer-Lambert devient :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \Gamma \quad (2.3)$$

où A est l'absorbance, I l'intensité du faisceau traversant l'échantillon, I_0 l'intensité du faisceau en l'absence d'échantillon, ϵ le coefficient d'extinction

molare exprimé en $\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ et Γ la concentration surfacique de l'espèce considérée, exprimée en $\text{mol}.\text{cm}^{-2}$.

Il est ainsi possible de suivre la construction d'un film, l'absorbance augmentant avec la quantité de matériau déposé pourvu que le matériau en question possède une bande d'absorbance aux longueurs d'onde adéquates.

Le spectromètre utilisé est de modèle UV mc² (SAFAS, Monaco)

La spectroscopie UV-visible a également été utilisée comme méthode indirecte du suivi de l'évolution de la turbidité d'une solution. En effet, une solution turbide diffusant une partie du rayonnement lumineux incident, le faisceau traversant une solution sera d'autant moins intense que sa turbidité sera importante, et par conséquent l'absorbance A mesurée sera plus grande.

2.6.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexions totales atténuées (ATR-FTIR)

La spectroscopie dans le domaine du rayonnement infrarouge a été utilisée en mode « réflexions totales atténuées » (ATR-FTIR pour l'anglais *Attenuated Total Reflection mode Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*). Le substrat revêtu par le film à étudier est alors un cristal tel que celui représenté par la figure 2.5. Le mode ATR présente l'avantage de permettre la caractérisation *in situ* des films construits ainsi que la particularité de n'être sensible qu'au volume situé au voisinage immédiat de la surface. L'échantillon est en effet sondé par l'onde évanescence correspondant au rayonnement transmis et pénétrant sur une longueur caractéristique d_p dans la solution.

Le spectromètre utilisé dans le cadre de ce travail est de modèle Equinox IFS55/E (BRUKER, France) pourvu d'un détecteur au tellurure de mercure et de cadmium (MCT). Le cristal, obtenu auprès du même fournisseur, est composé de séléniure de zinc ZnSe . Les solutions utilisées pour la construction des films sont préparées dans de l'eau deutérée, en raison de la concurrence de la large bande d'absorbance de l'eau sous sa forme H_2O avec celles caractéristiques des espèces d'intérêt, notamment les bandes amides I du PGA qui apparaissent entre 1600 et 1700 cm^{-1} .

Les films ont été construits par circulation des solutions à travers la cellule, maintenues en circuit fermé à chaque étape à l'aide d'une pompe péristaltique. Les périodes de mise en contact de la surface avec chaque solution, d'une durée de 10 minutes, sont entrecoupées d'une brève mise à l'air du circuit pour assurer le rinçage des solutions polyélectrolytiques sans consommation excessive de la solution tampon à l'eau deutérée. La solution de rinçage est renouvelée à chaque étape de rinçage, tandis que les solutions

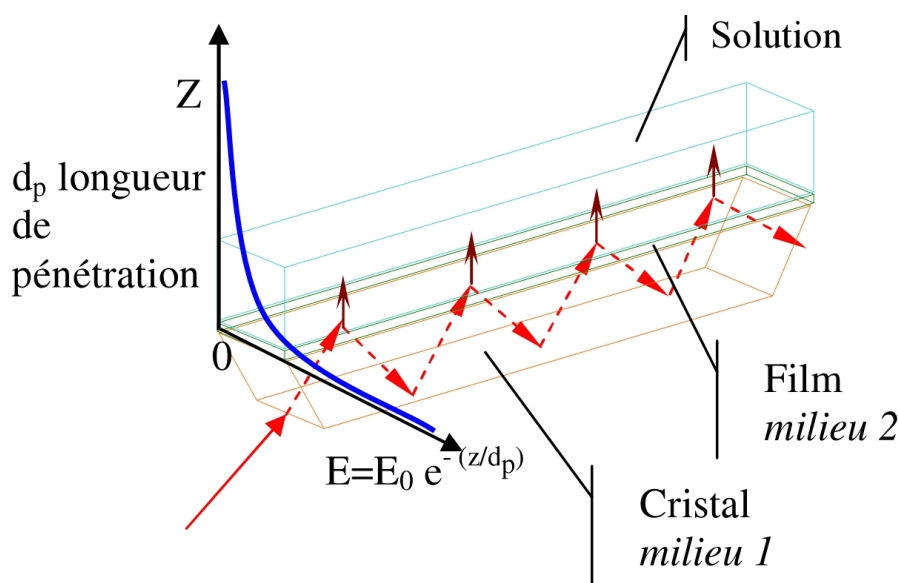


FIG. 2.5 – Schéma d'un cristal d'ATR-FTIR, avec la représentation de quatre réflexions du faisceau et des composantes évanescentes correspondantes. La longueur de pénétration d_p est représentative de la profondeur de sensibilité de la méthode. Cette dernière, de l'ordre du micromètre, est dans la plupart des cas plus grande que l'épaisseur du film.

polyélectrolytiques sont réutilisées pour toute la construction du film.

2.7 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM de *Atomic Force Microscopy*, sigle également utilisé pour désigner l'appareillage lui-même) est une technique indirecte d'imagerie devenue très courante dans les sciences des surfaces ces dernières années. Elle est basée sur les interactions à courte distance entre les atomes de la surface à étudier et ceux d'une pointe solide montée sur un ressort de très faible constante de raideur. La figure 2.6 schématise le fonctionnement d'un AFM. La pointe est, dans un premier temps, rapprochée de la surface, d'abord grossièrement, puis finement à l'aide du support piézoélectrique. Les interactions attractives, puis répulsives lorsque la distance s'amenuise, entre la pointe et les atomes de la surface engendrent un léger déplacement de la pointe et donc du ressort. Le faisceau laser réfléchi sur ce dernier est capté par une photodiode à quatre quadrants et son mouvement pourra être détecté par la comparaison des intensités lumineuses relatives mesurées par chacun de ces quadrants.

En pratique on se base sur les force répulsives, plus importantes et donc

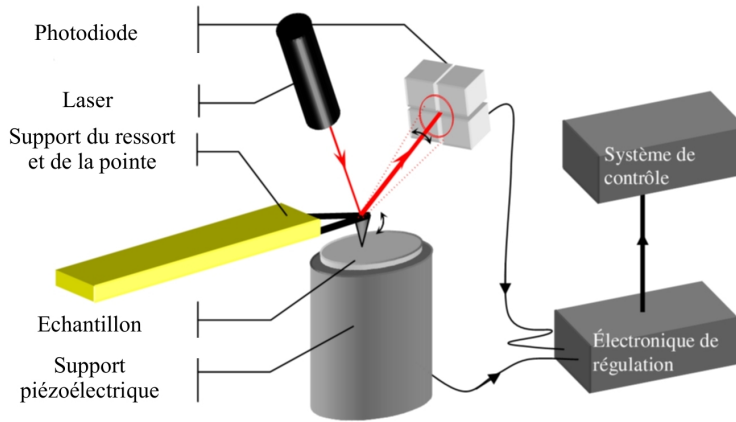


FIG. 2.6 – Schéma du principe d'un microscope à force atomique.

plus faciles à détecter. Lorsque la pointe est en contact avec la surface et à l'équilibre, on procède à un balayage pas par pas à l'aide du support piézoélectrique de l'échantillon. A chaque pas un mouvement de la pointe peut être détecté, selon la topologie et la nature chimique de la surface, et le cristal piézoélectrique, relié à la boucle de rétroaction, permet de compenser ce mouvement. La pointe est donc pendant tout le balayage à une « distance » constante de la partie de la surface au contact de laquelle elle se trouve (en réalité c'est la force d'interaction qui est maintenue constante). L'enregistrement par l'unité de contrôle des compensations nécessaires à chaque pas du balayage permet ensuite de produire une « image topologique » de la surface, à condition de prendre les hypothèses que le balayage lui-même n'a pas modifié la surface et que cette dernière est homogène du point de vue de sa nature chimique. Le terme d'« image de force » serait cependant plus fidèle à la réalité.

Le mode de fonctionnement décrit ci-dessus est dit « de contact ». Un second mode, dit de contact intermittent, consiste à faire vibrer l'ensemble ressort-pointe à sa fréquence de résonance avant de l'approcher de la surface. Lorsque le contact est proche, la force de répulsion conduit à une diminution de l'amplitude des oscillations du ressort ; c'est cette amplitude qui est maintenue constante lors du balayage de la surface en mode de contact intermittent. Ce mode a été choisi dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, car il est moins destructif pour l'échantillon que le mode contact et donc mieux adapté à des surfaces possédant des propriétés viscoélastiques et d'une rugosité importante.

La résolution d'une image obtenue par AFM est directement liée au rayon de courbure de l'extrémité de la pointe. Les pointes vendues couram-

ment dans le commerce permettent des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Matériel et protocoles expérimentaux Les substrats compatibles avec l'AFM sont nombreux, les seules restrictions étant un encombrement maximal de l'ordre du centimètre et une certaine rigidité. Ainsi, les images AFM présentées dans le cadre de ce travail ont pu être réalisées sur des films, construits sur des lames de silicium identiques à celles utilisées pour l'ellipsométrie, ou sur des cristaux de QCM (*cf.* section 2.4, page 52). La construction des films a donc été faite de la manière décrite dans les sections consacrées à ces deux techniques, respectivement.

L'appareillage utilisé est de modèle NANOSCOPE IV (VEECO Instruments Inc., Etats-Unis) et les pointes MLCT-AUHW (VEECO), de forme pyramidale, avec des ressorts de constante de raideur comprise entre 50 et 200 $pN.nm^{-1}$. Dans les cas où l'épaisseur des films a été mesurée par AFM, il a été procédé comme suit. Une aiguille de seringue jetable, rincée à l'éthanol et séchée, a été utilisée pour rayer le film. Les images topographiques obtenues lors d'un balayage dans la région rayée montrent alors la surface plane du substrat juxtaposée à une surface plus rugueuse correspondant au film. La comparaison des valeurs d'altitude dans ces deux zones fournit donc une mesure directe de l'épaisseur du film.

2.8 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique de caractérisation largement utilisée en chimie analytique. Elle consiste à appliquer un potentiel variant linéairement avec le temps entre une valeur initiale E_i et une valeur finale E_f , puis dans le sens inverse de E_f à E_i pour compléter le cycle ; l'interprétation de la réponse en courant permet ensuite d'obtenir des informations sur le système étudié. Cette section vise à décrire le montage électrochimique utilisé, à donner quelques éléments sur la voltampérométrie cyclique et sur l'interprétation des résultats qu'elle produit et enfin à décrire les différents protocoles utilisés dans le cadre de ce travail de thèse.

Les ouvrages ayant servi de référence à la rédaction de cette section sont celui en français d'Hubert H. Girault [89] et celui en anglais d'Allan J. Bard [129].

2.8.1 La cellule électrochimique

Un montage électrochimique classique utilisé pour la voltampérométrie cyclique est composé d'un potentiostat, d'un récipient contenant l'électrolyte et de trois électrodes immergées dans ce dernier, nommément l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode). Le terme « cellule » s'applique, selon le contexte, soit au récipient, soit à l'ensemble récipient / électrodes / solution électrolytique. Un potentiostat est un dispositif permettant d'appliquer et de contrôler une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. De plus, il mesure l'intensité du courant résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

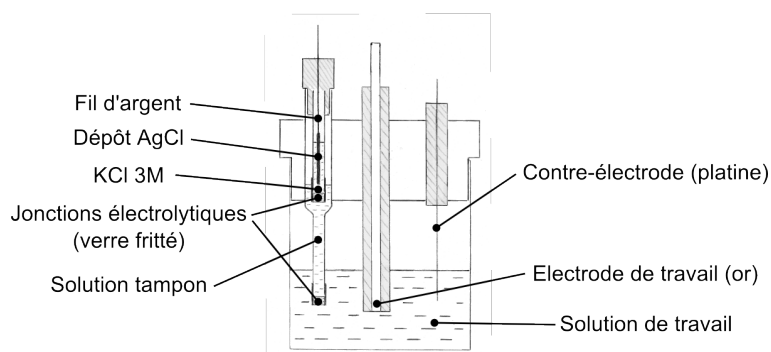


FIG. 2.7 – Schéma représentant la cellule électrochimique utilisée. Les différents composants de l'électrode de référence sont détaillés. Les parties grises sont de PTFE.

L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connu et reste très stable dans la durée. Cette propriété est généralement obtenue en mettant en contact des espèces impliquées dans une réaction d'oxydoréduction, à des concentrations constantes. En appliquant une tension entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, étant donnée la stabilité du potentiel de la première, on peut donc considérer qu'on applique en réalité un potentiel à la seconde. Dans la suite de ce travail, la notion de « potentiel de l'électrode de travail » devra être considérée comme « potentiel par rapport à l'électrode de référence » (*en l'occurrence Ag/AgCl dans la majorité des cas*).

Par exemple, l'électrode normale à hydrogène (ENH) est un fil de platine plongé dans une solution d'acide chlorhydrique d'activité $a_{H^+} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ en contact avec du dihydrogène sous une pression partielle de 1 bar. Le potentiel de cette électrode de référence est régi par l'équilibre de la réaction 2.4. Il est d'usage de définir l'ENH comme ayant un potentiel de 0 V et de l'utiliser

comme électrode de référence absolue. Cependant, elle est très contraignante d'utilisation pratique et est par conséquent peu utilisée.



Deux exemples d'électrodes de référence parmi les plus utilisées sont l'électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl). Elles ont une architecture similaire à deux interfaces. La première entre un métal et un sel de chlorure de ce métal (respectivement mercure/calomel — ou chlorure mercurique Hg_2Cl_2 — et argent/chlorure d'argent $AgCl$) ; la seconde entre le sel de métal et une solution contenant l'ion chlorure. En pratique, cette dernière est souvent une solution de chlorure de potassium KCl . Le potentiel de l'électrode obtenue par rapport à l'ENH dépend de la concentration en KCl , ainsi que de la température. L'illustration 2.7 représente une électrode au chlorure d'argent baignant dans l'électrolyte de la cellule électrochimique. Puisque l'un des constituants de cette électrode est liquide, il faut une interface supplémentaire pour séparer la solution électrolytique de la cellule. On réalise cette interface à l'aide d'un verre fritté dont la porosité est suffisante pour que la jonction entre les solutions se fasse et suffisamment faible pour que la diffusion des ions soit fortement ralentie. Ces conditions permettent de limiter le potentiel de jonction. La « rallonge » représentée permet d'ajouter une jonction électrolytique supplémentaire, de manière à éviter la diffusion d'ions entre la solution de travail et la solution de chlorure de potassium même lorsque les temps d'expérience sont longs (plusieurs heures).

L'électrode de travail est l'interface à laquelle se produisent les phénomènes électrochimiques étudiés. De nombreux matériaux peuvent être utilisés à cette fin, la seule contrainte étant qu'ils soient conducteurs. Dans le cadre de ce travail ce sont des électrodes d'or qui ont été utilisées.

L'or est un matériau d'électrode courant dans les études électrochimiques. De plus, il offre l'avantage d'être fonctionnalisable par des groupements thiols qui permettent la formation de monocouches autoassemblées (d'acronyme anglais SAM pour *Self Assembled Monolayer*). Ces dernières permettent d'obtenir une surface très organisée de manière reproductible. Ainsi, la répartition des charges sur la surface est régulière et dense, favorisant ensuite une adsorption homogène dans l'optique de la formation de films LbL de polyions. De nombreuses études électrochimiques sur les films multicouches de polyélectrolytes ont été réalisées sur des électrodes d'or modifiées par des SAMs [67, 92, 130]. En particulier le cas du comportement d'électrodes d'or modifiées par une SAM de 3-mercaptopropane sulfoné (MPS) a fait l'objet d'une

publication à part entière [131].

La contre-électrode (ou électrode auxiliaire) est la troisième électrode d'une cellule électrochimique classique. Le potentiostat permet d'appliquer une différence de potentiel $ddp_{\text{appl.}}$ entre les bornes des électrodes de référence et de travail. Cependant, elle ne correspond pas à la différence de potentiel réelle entre les deux électrodes : il faut en effet en soustraire un terme dit de chute ohmique U_{chute} , dû au courant I passant par conduction ionique dans la solution entre les deux électrodes.

$$\begin{aligned} ddp_{\text{réelle}} &= ddp_{\text{appl.}} - U_{\text{chute}} \\ U_{\text{chute}} &= \rho \times d \times I \end{aligned} \quad (2.5)$$

Le potentiel réel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence ne peut alors plus être connu avec précision. La résistivité ρ de la solution joue un rôle important dans ce terme de chute ohmique, dont l'impact est cependant diminué par les concentrations élevées en électrolyte. La distance d entre les électrodes est un second paramètre d'importance, et certains montages électrochimiques fins utilisent des électrodes de référence dotées de capillaires permettant de réduire celle-ci. Enfin, le troisième paramètre influant sur la valeur de la tension de chute ohmique est l'intensité I du courant traversant la solution, entre les électrodes de référence et de travail. C'est le rôle de la contre-électrode de récolter la majeure partie de ce courant en lieu et place de l'électrode de référence. L'intensité relative dans chaque branche du circuit (vers l'électrode de référence ou la contre-électrode) est contrôlée par les impédances internes correspondantes.

2.8.2 Principe de la voltampérométrie cyclique

Dans une expérience de voltampérométrie cyclique, on applique à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence, que l'on fait varier linéairement entre deux valeurs E_i et E_f . Le graphique représentant la réponse en intensité en fonction du potentiel appliqué est appelé voltampérogramme, ou parfois voltamogramme. La figure 2.8 fournit un exemple de voltampérogramme, obtenu avec une électrode d'or modifiée par l'adsorption d'une monocouche de MPS puis plongée dans une cellule électrochimique contenant une solution de ferrocyanure de potassium $K_4Fe(CN)_6$ à une concentration de 1 *mM* — en présence de tampon Tris à 10 *mM*, de nitrate de sodium à 150 *mM*, pH fixé à 7.4 à l'aide d'acide nitrique. Le « sens de

lecture » du voltampérogramme, c'est-à-dire du suivi chronologique de la mesure, est indiqué par les flèches. La valeur initiale E_i vaut $-0,1\text{ V}$, sa valeur finale E_f est égale à $0,5\text{ V}$. Si $t_0 = 0$ correspond à l'instant initial où le potentiel de l'électrode de travail vaut $E(t_0) = E_i$, alors on a $E(t) = E_i + v \times t$ (où t est exprimé en s et où v est la vitesse de balayage exprimée en V.s^{-1}). Cette relation est valable jusqu'à l'instant t' où $E(t) = E_f$, qui met fin au balayage aller. Un balayage faisant varier le potentiel vers des valeurs plus positives est dit d'oxydation, tandis que celui évoluant vers des valeurs plus négatives est dit de réduction.

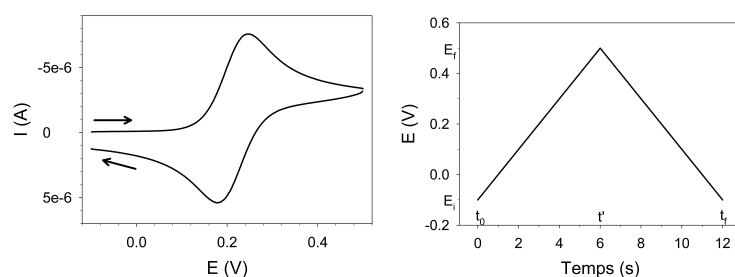


FIG. 2.8 — *A gauche* : exemple de voltampérogramme du ferrocyanure. *A droite* : courbe correspondante du potentiel appliqué en fonction du temps.

Paramètres et grandeurs d'intérêt Un des paramètres importants est la vitesse de balayage, sur laquelle il faut particulièrement attirer l'attention puisque le voltampérogramme lui-même ne la représente pas. Comme il sera illustré plus loin, l'interprétation d'une série de voltampérogrammes effectués à différentes vitesses de balayage permet d'obtenir des informations supplémentaires sur le système étudié. De plus, la fourchette de temps d'occurrence des phénomènes sondés à l'aide d'un voltampérogramme sera restreinte par sa vitesse de balayage. Ainsi, dans l'exemple fourni par la figure 2.8, la vitesse de balayage de $0,1\text{ V.s}^{-1}$ est telle que la diffusion des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ vers l'électrode limite le courant mais que l'on est insensible à la vitesse de réaction d'oxydoréduction à l'interface, beaucoup trop rapide. La valeur la plus communément utilisée dans ce travail a été de $0,1\text{ V.s}^{-1}$. En outre, plusieurs grandeurs sont considérées à la lecture d'un voltampérogramme et sont liées aux extrema des pics. Les intensités de pic anodiques i_{pa} et cathodiques i_{pc} (correspondant à des réactions d'oxydation et de réduction, respectivement) sont déterminées à partir d'une ligne de base comme illustré figure 2.8. Les potentiels correspondants à ces extrema en intensité de courant, E_{pa} et E_{pc} ,

sont traduits par leur moyenne arithmétique $E_{\frac{1}{2}}$ et la valeur absolue de leur différence (ou écartement des pics) ΔE .

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.6)$$

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \quad (2.7)$$

$$(2.8)$$

Description mathématique du voltampérogramme

La description mathématique du voltampérogramme d'un système rédox réversible en diffusion linéaire semi-infinie est traitée de manière analogue dans les deux ouvrages référencés [89, 129]. Le modèle assimile l'électrode de travail à un solide conducteur occupant le demi-espace $x < 0$ dans un référentiel spatial orthonormé. L'interface est alors plane et située dans le plan $x = 0$. Le gradient de concentration en espèce rédox de la solution, occupant l'autre demi-espace, est alors nul dans les directions y et z . L'alimentation en espèces rédox de l'interface se fait uniquement par diffusion selon l'axe x ; On peut donc appliquer la loi de Fick, aussi bien à l'espèce réduite qu'à l'espèce oxydée :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} &= D_R \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2}, & \text{et} \\ \frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Plusieurs conditions aux limites sont ensuite imposées.

Généralement on suppose l'équilibre chimique à l'interface. On applique alors l'équation de Nernst, liant le potentiel de l'électrode de travail $E(t)$ au potentiel rédox apparent du couple $E^{\ominus'}$ et aux concentrations à l'interface des deux espèces $c_R(0, t)$ et $c_O(0, t)$:

$$E(t) = E^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R(0, t)}{c_O(0, t)}, \quad (2.10)$$

où R est la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday, T la température et n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydo-réduction.

La seconde condition aux limites est liée à la présence quasi-exclusive d'une des deux formes de la sonde rédox. Par analogie avec le cas du ferrocyanure présenté à la figure 2.8, on considère que c'est la concentration

$c_O(x, t_0)$ en espèce oxydée qui est négligeable au temps t_0 . La troisième est que les concentrations de chaque espèce à grande distance de l'électrode soient des constantes $c_R(\infty, t_0)$ et $c_O(\infty, t_0)$, notées c_R et c_O . Enfin, la quatrième consiste en une condition de conservation de la matière. En effet, à l'interface ($x = 0$), le flux d'espèce réduite vers l'interface doit être égal au flux d'espèce oxydée vers la solution. Soit pour résumer, les cinq équations suivantes :

$$\begin{aligned} c_R(x, 0) &= c_R & c_O(x, 0) &\approx 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x, t) &= c_R & \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x, t) &= c_O \approx 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$D_R \left[\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D_O \left[\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

où D_R et D_O sont les coefficients de diffusion de chaque espèce. Le flux est défini comme le produit de son coefficient de diffusion par son gradient de concentration.

Il n'est pas possible d'extraire de ce système d'équations différentielles une relation directe de la forme $I(t) = f[E(t)]$. Cependant, il existe un moyen de simuler numériquement un voltampérogramme en discrétisant la variable temporelle. Il est en effet possible d'établir une relation entre la valeur du potentiel appliqué $E(t)$ et l'intégrale par rapport au temps de l'intensité, entre les instants t_0 et t . Ce calcul intégral est alors approché par la somme des termes $I(t_0)$ ($\equiv 0A$), $I(\delta t)$, $I(2\delta t)$, $\dots$, $I(t)$, $I(t + \delta t)$. Si cette relation ne permet pas d'ajuster facilement des courbes expérimentales avec une série de paramètres, elle permet en revanche de déduire le comportement de certains « points » du voltampérogramme. En particulier, les coordonnées des extrema de pic suivent plusieurs lois dans le modèle décrit. Donc, dans le cas où la cinétique est limitée par le transport des espèces de la solution vers la surface de l'électrode, les intensités de pic I_p , la moyenne entre les potentiels d'extrema $E_{\frac{1}{2}}$ et l'écart entre les pics ΔE obéissent aux relations :

$$i_{pa} = 0,4463nFA c_R \sqrt{\frac{nF}{RT}} \sqrt{vD_R} \quad (2.12)$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (2.13)$$

$$\Delta E = \frac{59}{n} \quad (mV) \quad (2.14)$$

où les variables et paramètres sont ceux désignés sous les mêmes appellations dans les pages précédentes, excepté pour A qui représente la surface

apparente de l'électrode de travail. L'équation 2.12 est connue sous le nom de Randles-Sevcik.

Il est à remarquer que i_{pa} est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage v et à celle du coefficient de diffusion D_R de l'espèce réduite dans la solution ; les autres facteurs gardent une valeur constante à température constante. De plus, $E_{\frac{1}{2}}$ et ΔE sont indépendantes de la vitesse de balayage. Ainsi d'un point de vue expérimental, l'analyse d'une série de voltampérogrammes pris à différentes valeurs de v est un moyen de vérifier que le système étudié est bien dans les conditions énoncées plus haut — c'est-à-dire un courant limité par la diffusion des espèces et l'équilibre chimique à l'interface. Si tel est le cas, l'analyse permet en outre de déterminer expérimentalement D_R et D_O .

On remarquera enfin que si $D_R = D_O$, alors le potentiel $E_{\frac{1}{2}}$ est égal au potentiel formel apparent du système rédox $E^{\ominus'}$. Cette condition peut être considérée comme remplie lorsque la sonde est en solution, les coefficients de diffusion n'étant en général que très peu différents. Dans le cas des travaux présentés à la section 3.2, il est néanmoins envisageable que $D_{Fe(CN)_6^{4-}}$ et $D_{Fe(CN)_6^{3-}}$ soient sensiblement différents.

Films minces

Le cas où la sonde rédox est confinée dans un film fin, un film multicouche par exemple, peut être assimilé à celui d'une couche de solution d'épaisseur finie. Pour faire la description de ce système, on reprend celle de la voltampérométrie cyclique d'un système en diffusion linéaire semi-infinie de la section précédente. On ajoute la contrainte supplémentaire que les concentrations $c_R(t)$ et $c_O(t)$ sont indépendantes de la variable x , c'est-à-dire homogènes à travers tout le volume de solution, à chaque instant. Cette hypothèse revient à considérer que les coefficients de diffusion des deux espèces sont infiniment grands ou encore que le processus à l'électrode n'est plus limité par le transport de matière vers l'électrode. Cette dernière formulation est probablement la plus aisée à rapprocher d'une couche mince confinant la sonde rédox. On considère en outre que la somme de $c_R(t)$ et $c_O(t)$ est constante, ce qui revient à prendre l'hypothèse que les espèces ne peuvent diffuser à travers l'interface film / solution.

On obtient alors pour un balayage en oxydation la relation directe entre l'intensité $I(t)$ et le potentiel $E(t)$:

$$I(t) = \frac{n^2 F^2 v V c_{totale}}{RT} \frac{e^{-\frac{nF}{RT}(E(t)-E^{\ominus'})}}{1 + e^{-\frac{nF}{RT}(E(t)-E^{\ominus'})}} \quad (2.15)$$

où V est le volume de la couche mince et c_{totale} la somme de $c_R(t)$ et $c_O(t)$, constante par application de la loi de conservation de la masse. La fonction décrivant le courant lors du balayage en réduction est l'opposée de celle en oxydation. Les extrema sont donc au même potentiel (ΔE est nul), qui se trouve être le potentiel formel apparent $E^{\ominus'}$. On remarquera également, d'après l'équation 2.15, que l'intensité maximale i_{pa} est proportionnelle à la vitesse de balayage v à température constante.

$$i_{pa} = \frac{n^2 F^2 V c_{totale}}{2RT} v \quad (2.16)$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\ominus'} \quad (2.17)$$

$$\Delta E = 0 \quad (mV) \quad (2.18)$$

Un voltampérogramme typique obtenu dans ces conditions est représenté sur la figure 2.9.

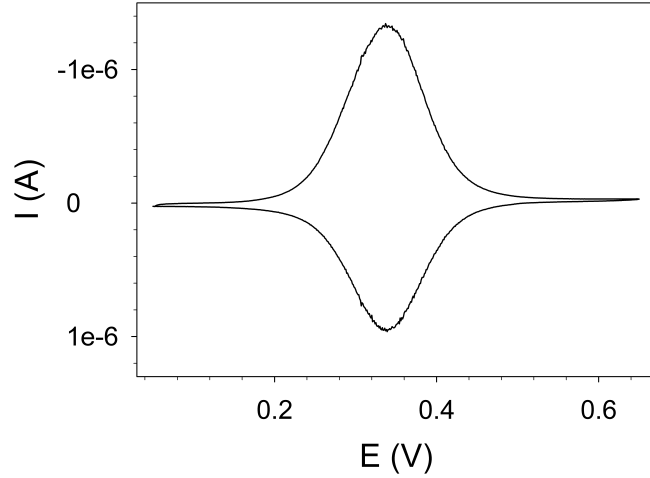


FIG. 2.9 – Voltampérogramme obtenu à une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} , avec une électrode d'or revêtue d'un film MPS-(PAH-PGA)₁₀ dans lequel la sonde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a été confinée ; la solution de la cellule ne contient pas la sonde.

2.8.3 Matériel et protocoles expérimentaux

Montage électrochimique

Le montage électrochimique utilisé dans le cadre de cette thèse a été acquis auprès de l'entreprise CHINSTRUMENTS. Il se compose d'un potentiostat

CHI604B accompagné d'une cage de Faraday au sein de laquelle est placée la cellule elle-même. Les cellules en verre de 10 *ml* (Réf. CHI222) ont été nettoyées selon le protocole décrit à la section 2.1.2, page 45

Electrodes Les expériences d'électrochimie ont été menées avec l'utilisation d'une électrode de référence Ag/AgCl (CHI111) dont la concentration de la solution électrolytique de *KCl* était de 3 *mol.l*⁻¹. Son potentiel par rapport à l'ENH est de 0,208 *V* à 298*K*. De plus, une interface supplémentaire de verre fritté entre l'électrode de référence et l'électrolyte de la cellule a été mise en place afin de minimiser la diffusion d'ions chlorure dans la cellule. Elle a été réalisée à l'aide de pièces de verre commandées auprès de VERLABO (Strasbourg), de pièces de verre fritté et de tubes de polymère thermorétractable permettant de fixer l'ensemble (CHI114 ou MF-2064 — auprès de BIOANALYTICAL SYSTEMS, Inc.)

La stabilité des trois électrodes de référence à disposition a été assurée par le remplacement, lors de chaque expérience, de l'électrolyte *KCl* et vérifiée régulièrement par mesure de la différence de potentiel entre elles, deux à deux. Dans le cas d'un changement de potentiel de repos d'une des électrodes le protocole suivant a été appliqué séquentiellement, jusqu'à obtention d'une différence de potentiel inférieure à 2 *mV* avec les autres électrodes de référence : nettoyage à l'eau milliQ du tube de verre ; remplacement de l'électrolyte *KCl* par une solution fraîche dans de la verrerie nettoyée selon le protocole décrit à la section 2.1.2 (page 45) ; nettoyage et régénération du dépôt de chlorure d'argent. La régénération a été obtenue en appliquant pendant 10 à 15 secondes une tension de +4,5 *V* entre un fil d'argent (celui de l'électrode de référence) et un fil de platine plongés dans une solution d'acide chlorhydrique *HCl* à une concentration de 1 *mol.l*⁻¹. Alors que le dépôt d'*AgCl* se forme sur le fil d'argent, un dégagement important de dihydrogène a lieu à l'électrode de platine.

Un fil de platine (CHI115 ou CHI221) a fait office de contre-électrode.

Electrode de travail

Dans le cadre de ce travail ce sont des électrodes d'or qui ont joué le rôle d'électrodes de travail. Elles sont formées d'un disque d'or polycristallin de 2 *mm* de diamètre enrobé dans du polytétrafluoroéthylène (PTFE ou téflon®).

Préparation Afin de garantir la reproductibilité des expériences effectuées sur les électrodes d'or, celles-ci ont été préparées selon le protocole suivant :

l'électrode est rincée à l'éthanol puis à l'eau milliQ. Une suspension de particules d'alumine de $0,3 \mu m$ de diamètre est préparée (par dilution d'une solution mère ou de poudre sèche, obtenue auprès de STRUERS) et versée sur un feutre de polissage (BIOANALYTICAL SYSTEMS MF-1040) préalablement rincé à l'éthanol et à l'eau milliQ. La surface de l'électrode est ensuite polie manuellement et très délicatement contre le feutre imbibé, durant deux minutes, avant d'être rincée abondamment à l'eau milliQ. Deux nouveaux cycles de deux minutes de polissage sont réalisés, suivis chacun d'un rinçage abondant. L'électrode est ensuite placée dans un tube de type « Falcon » contenant 2 à 3 *ml* d'eau milliQ, lui-même déposé dans un bain à ultrasons. S'en suivent deux périodes de sonication de deux minutes, chacune suivie du rinçage abondant de l'électrode et du tube. Toute cette séquence de polissage/rinçage/sonication est ensuite répétée avec une suspension de particules d'alumine de $0,1 \mu m$ de diamètre, en utilisant un feutre et un tube dédiés.

La seconde étape de préparation des électrodes qui a été réalisée systématiquement avant chaque expérience est appelée activation. Elle consiste à placer l'électrode polie et nettoyée dans une cellule électrochimique contenant de l'acide sulfurique H_2SO_4 à une concentration de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. On applique ensuite un potentiel à l'électrode grâce au potentiostat, que l'on fait varier à la vitesse de balayage élevée de 10 V.s^{-1} sur 1000 cycles, entre 0,2 et 1,6 V (par rapport à Ag/AgCl). Ce traitement entraîne à chaque cycle l'oxydation puis la réduction des atomes d'or à la surface de l'électrode. L'application d'un grand nombre de cycles conduit à une restructuration de la surface [132].

L'activation de l'électrode a été systématiquement précédée et suivie par la prise de deux voltampérogrammes à la vitesse de balayage plus faible de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, la figure 2.10 en donne un exemple. La lecture de ces courbes permet de vérifier qu'aucune espèce électroactive n'est adsorbée sur la surface d'or, la pollution par des ions chlorures issus de l'électrode de référence pouvant par exemple être à craindre.

Le voltampérogramme enregistré après l'activation permet en outre de déterminer l'aire électrochimiquement active de l'électrode de travail, et par conséquent d'en déduire la rugosité (rapport entre la surface électrochimiquement active et la surface apparente — qui est l'aire d'un disque de 2 *mm* de diamètre dans notre cas). Les trois pics du balayage aller correspondent à l'oxydation des atomes d'or en surface, qui passent en nombre d'oxydation de 0 à *I*, *II* puis *III* en formant des oxydes d'or. Le balayage retour quant à lui montre un pic unique, dont le maximum est situé à un potentiel d'environ 0,9 V par rapport à Ag/AgCl, correspondant à la réduction des oxydes formés. C'est en comparant la charge totale impliquée dans cette réduction (par

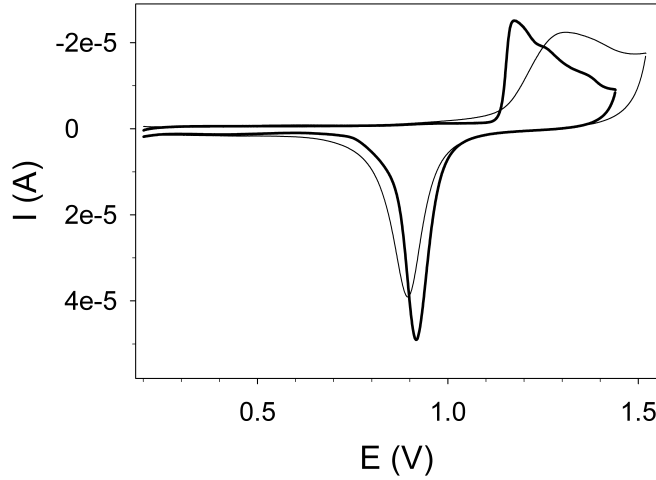


FIG. 2.10 – voltampérogrammes enregistrés à la vitesse de balayage de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ immédiatement avant (trait fin) et après (trait épais) le processus d'activation.

intégration de ce pic d'intensité) avec la valeur théorique de $420 \mu\text{C.cm}^{-2}$ obtenue pour une monocouche d'oxyde d'or [133], que l'on peut déterminer la surface électrochimiquement active de l'électrode.

Une cellule de verre, une rallonge avec verre fritté, une électrode de référence et une contre-électrode ont été spécifiquement dédiées à cette étape d'activation, dans le but d'éviter les contaminations par les sels et sondes rédox utilisés pendant l'expérience proprement dite.

Adsorption des films multicouches C'est évidemment sur l'électrode de travail qu'est adsorbé le film multicouche de polyélectrolytes avant sa mise en contact avec la sonde électrochimique. Cette adsorption est précédée par le dépôt d'une monocouche autoassemblée (SAM pour *Self Assembled Monolayer*) de 3-mercaptopropane sulfoné (MPS) à l'interface or-solution. Cette SAM permet, quand elle est déposée immédiatement après l'activation de l'électrode, d'obtenir un état de surface plus stable avec le temps et plus densément chargé que dans le cas de l'or nu. Cet assemblage est obtenu par la méthode décrite par Mokrani *et al.* [131]. La première étape est la mise en contact de l'électrode fraîchement activée avec une solution de MPS à une concentration de 20 mM et d'acide sulfurique à 16 mM pour une durée de 30 min. Puis l'électrode est rincée dans une solution d'acide sulfurique

à une concentration de 16 mM pendant 5 min., avant d'être plongée pour un minimum de 5 min. dans la solution tampon qui sera utilisée pour tout le reste de l'expérience. Cette solution tampon contient pour électrolyte du nitrate de sodium NaNO_3 à 150 mM et du tampon TRIS à 10 mM . Son pH est ajusté à 7,4 à l'aide d'acide nitrique dilué.

Le film multicouche a finalement été déposé sur l'électrode d'or activée et fonctionnalisée avec une monocouche de MPS par trempage alterné dans les solutions polycationique et polyanionique à l'aide d'un robot (*cf.* section 2.2.1, page 48).

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Enthalpie de complexation et régime de croissance d'un couple polyanion / polycation

Dans l'introduction de cette thèse nous avons vu qu'il existe deux types de films multicouches de polyélectrolytes : ceux dont l'épaisseur croît linéairement avec le nombre n de cycles de dépôts et ceux dont l'épaisseur croît exponentiellement. Les films du premier type, découverts au début de la décennie passée par Decher *et al.* [8], sont bien stratifiés, ressemblant à des millefeuilles moléculaires et sont généralement denses. Cette stratification résulte du fait que lorsqu'un tel film est mis au contact d'une solution de polyélectrolytes, les chaînes de la solution interagissent exclusivement avec celles du film formant l'interface film/solution : il n'y a pas de diffusion des polyélectrolytes vers l'intérieur du film. Une telle diffusion n'est cependant pas inhibée dans tous les cas, et lorsqu'elle est possible on obtient des films à croissance exponentielle [134, 53, 135]. En raison de cette diffusion, les films à croissance exponentielle sont beaucoup moins structurés et ressemblent davantage à des gels. Ces films sont donc beaucoup moins denses et généralement très hydratés. L'existence de ces deux types de films multicouches soulève la question de la prédiction du mode de croissance pour un couple polyanion/polycation donné. Cette question n'a pas à ce jour de réponse définitive.

Cohen Stuart *et al.* [136] ont proposé une hypothèse selon laquelle on observe un régime de croissance linéaire lorsque les complexes polyanions / polycations formant le film se comportent comme un verre, c'est-à-dire qu'ils ont une température de transition vitreuse T_g supérieure à la température de construction du film. De même, une croissance exponentielle serait observée lorsque ces complexes ont une T_g inférieure à la température de construction,

conférant au film des propriétés de gel. Des expériences comparant des mesures de forces de compression effectuées avec une machine de force (SFA : surface force apparatus) sur des films formés de poly(styrène sulfonate) et de poly(allylamine hydrochlorée) (PSS-PAH)_n (à croissance linéaire) [51] ou de poly(acide-L-glutamique) et de poly(-L-lysine) (PGA-PLL)_n (à croissance exponentielle) [50] abondent dans le sens de cette hypothèse : après suppression de la contrainte, le premier film reste figé dans l'état correspondant à la compression maximale, alors que le second relaxe presque immédiatement vers son état initial non compressé.

Plus récemment, Kankare *et al.* [137, 45] ont étudié l'influence du type d'ion et de la température sur la croissance de films formés de poly(styrène sulfonate) et de poly(diallyl diméthylamine chloré) (PSS-PDADMAC)_n (*cf.* figure 3.1, page 75). Ils ont observé qu'à température ambiante le film croît de manière exponentielle en présence d'ions chaotropes, comme les ions bromure Br⁻ et nitrate NO₃⁻, qui ont tendance à diminuer la force des liaisons hydrogène dans l'eau. Par contre, le film croît linéairement lorsqu'il est construit en présence d'ions cosmotropes comme les ions fluorure F⁻ et méthanoate HCOO⁻, qui eux stabilisent les liaisons hydrogène. Les auteurs ont expliqué ce comportement en supposant que les anions chaotropes interagissent plus fortement avec les groupements aminés du PDADMAC, réduisant ainsi la charge positive portée par ces chaînes et donc les interactions entre les chaînes de PDADMAC et de PSS. Le film construit serait alors moins dense, ce qui permettrait la diffusion d'un ou des deux polyélectrolytes dans et hors du film lors de chaque étape de dépôt. Ils ont montré qu'en présence d'ions F⁻, une élévation de température de 15 à 50 °C entraîne la transition d'une croissance linéaire à une croissance exponentielle. De même, en présence d'ions Br⁻, l'« exponentialité » de la croissance du film augmente avec la température.

Richert *et al.* [138] ont étudié l'influence de la concentration en sel NaCl sur la construction des films acide hyaluronique/chitosan (HA-CHI)_n. Les auteurs ont observé qu'à pH 7,4, ces films croissent exponentiellement en présence de 0,15 M de NaCl et linéairement en présence de 10⁻⁴ M de NaCl. Enfin, des mesures de coefficients de diffusion latérale sur différents types de films multicouches [136] montrent une diffusion difficilement détectable dans un film (PSS-PAH)_n (coefficient de diffusion inférieur à 10⁻¹⁵ cm².s⁻¹). Le coefficient de diffusion est de l'ordre de quelques 10⁻¹⁵ cm².s⁻¹ à quelques 10⁻¹⁴ cm².s⁻¹ selon les cas dans (PSS-PDADMAC)_n, dans des conditions où le film est de croissance légèrement exponentielle. Il est enfin de l'ordre de 10⁻¹² cm².s⁻¹ dans des films de type (PLL-HA)_n, qui eux sont à croissance exponentielle marquée.

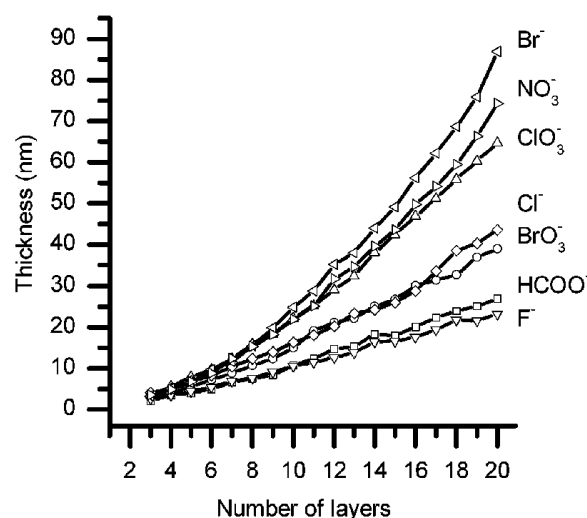


FIG. 3.1 – Epaisseur déterminée par ellipsométrie de films $(\text{PSS-PDADMAC})_n$ en fonction du nombre de couches polyelectrolytiques adsorbées. Chaque film a été construit en utilisant des solutions dont l'électrolyte support était un sel de sodium et de l'anion spécifié sur la figure. Graphique tiré de la référence [45].

Ces résultats suggèrent d'abord la validité de l'hypothèse de Cohen Stuart. Ils semblent également indiquer qu'une croissance linéaire des films est observée quand les interactions entre les chaînes de charge opposée sont très fortes, et qu'une croissance exponentielle est observée dans le cas opposé. Reste à savoir quand une interaction entre polyanion et polycation peut être considérée comme forte ou faible. Cette question amène à se poser celle de l'origine physique exacte des interactions électrostatiques entre macro-ions dans les solutions aqueuses.

La formation spontanée de complexes polyanions/polycations s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre de Gibbs ΔG . Or, ΔG contient un terme enthalpique ΔH et un terme entropique $-T\Delta S$. Quand un polyanion et un polycation interagissent, certains des contre-ions sont libérés dans la solution, ce qui conduit à une augmentation globale de l'entropie. L'entropie change également à cause de la restructuration de l'eau autour des charges et des ions, ainsi que du fait du changement de conformation de chaînes polymères. La complexité du phénomène fait qu'il est difficile d'estimer la variation globale d'entropie ΔS . Cependant, des expériences réalisées sur des systèmes associant des peptides ou des protéines à de l'ADN ont montré que les interactions polyanion/polycation s'accompagnent généralement d'une augmentation de l'entropie [139, 140]. Il a également été montré que la complexation d'albumine à pH 7,4 par de la PAH est un processus endo-

thermique alors que les deux protagonistes présentent des charges globales opposées : c'est donc la contribution entropique qui doit prédominer dans cette interaction. Plus récemment, Gummel *et al.* [141] ont pu « visualiser » par diffusion de neutrons, le relargage des contre-ions lors de l'interaction entre du PSS et du lysozyme. La libération des contre-ions semble même être la contribution majeure dans la formation des complexes comme cela avait déjà été suggérée par Michaels en 1965 [142].

L'ensemble de ces résultats suggère que l'interaction entre deux polyélectrolytes de charge opposée est un processus complexe dans lequel la contribution entropique à ΔG , négative, joue un rôle important alors que la contribution enthalpique peut être positive ou négative. On peut donc s'attendre à ce que lorsque ΔH est négatif, les interactions soient très fortes étant donné que ΔH et $-T\Delta S$ contribuent tous deux à diminuer l'énergie libre de Gibbs du système. Par contre lorsque ΔH est positif, c'est-à-dire lorsque la formation des complexes est endothermique, la contribution enthalpique compensera partiellement celle de $-T\Delta S$, et ces interactions seront plus faibles. L'hypothèse peut alors être énoncée qu'à un processus de complexation polyanion/polycation exothermique correspondra une croissance linéaire du film multicouche correspondant et qu'à un processus endothermique correspondra une croissance exponentielle.

Les expériences de calorimétrie isotherme à titrage (ITC) et de microgravimétrie à cristal de quartz (QCM) présentées dans l'article suivant ont pour but de vérifier cette hypothèse. Plusieurs associations de polyélectrolytes dans différentes conditions de température et de force ionique ont ainsi été étudiées. Dans chaque cas avec une variation d'enthalpie de complexation importante en valeur absolue, la validité de l'hypothèse a été vérifiée. Dans les cas où ΔH était faible, la croissance de film s'est révélée faiblement exponentielle.

Nota bene : l'article suivant possède son propre système de référencement bibliographique, indépendant de celui du reste de ce document.

Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy

Nicolas LAUGEL, Cosette BETSCHA, Mathias WINTERHALTER, Jean-Claude VOEGEL, Pierre SCHAAF, and Vincent BALL

Journal of physical chemistry B, 2006, Vol. 110, Pages 19443-19449

Pages 77-83 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://dx.doi.org/10.1021/jp062264z>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

3.2 Electrochimie du ferrocyanure confiné dans les films (PGA-PAH)_n

Les techniques électrochimiques constituent des outils de caractérisation intéressants et largement mis à profit dans le domaine des films multicouches de polyélectrolytes (*cf.* section 1.3.1, page 28). Si les différentes applications entrevues sont une forte stimulation, il existe également un intérêt particulier lié à la compréhension de la structure des films multicouches de polyélectrolytes.

Dans cette partie, des investigations menées principalement par voltampérométrie cyclique sur des films formés de poly(allylamine hydrochlorée) et de poly(acide-L-glutamique) (PAH-PGA)_n sont présentées. Ces films présentent la particularité de concentrer en leur sein la sonde anionique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. La quantité de ferrocyanure confinée est ici estimée par plusieurs méthodes différentes. Des informations sur la structure interne des films sont tirées du potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$. L'écartement ΔE et l'intensité i_p des pics des voltampérogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage apportent des renseignements sur la réponse du film au stimulus appliqué ainsi que sur le comportement des espèces confinées. Enfin, la formation de bleu de Prusse par mise en contact des films contenant du ferrocyanure avec une solution contenant l'ion Fe^{3+} est décrite.

3.2.1 Bibliographie particulière au système

Plusieurs travaux de recherches utilisant des méthodes électrochimiques ont déjà été consacrés à l'étude de l'interaction de films multicouches à croissance exponentielle avec des ions multivalents. Certains de ces travaux, publiés au cours des années 2006 et 2007, sont résumés ci-après.

Comme il a été mentionné à la section 1.3.1 (page 31), l'équipe de recherche japonaise conduite par Anzai a publié un ensemble de travaux concernant les interactions entre la sonde électrochimique ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et des films multicouches combinant des polycations synthétiques à des polyanions biologiques ou biocompatibles. Un de leurs articles [74] compare le comportement d'un « système témoin » poly(allylamine)-poly(acide acrylique) (PAH-PAA)_n, à celui de films formés avec le même polycation mais en utilisant comme polyanion la carboxyméthylcellulose (CMC) ou l'acide alginique (AGA). Les films (PAH-PAA)_n sont largement décrits dans la littérature et représentent l'un des « classiques » du domaine des multicouches. Dans les conditions mises en œuvre par les auteurs, la croissance de ces films est de

type linéaire et ils sont peu perméables aux ions. Les autres combinaisons de polyélectrolytes forment plutôt des films à croissance exponentielle, moins rigides, plus hydratés et donc plus perméables aux espèces chimiques de faible masse moléculaire.

Pour des films $(\text{PAH-CMC})_n$ et $(\text{PAH-AGA})_n$, le nombre de paires de couches déposées allant de $n = 0$ à 5, il a été démontré l'importance de la nature (polycationique ou polyanionique) de la dernière couche adsorbée sur la réponse électrochimique. En particulier dans le système de référence $(\text{PAH-PAA})_n$, les films dont la dernière couche est constituée de PAA inhibent presque complètement le signal électrochimique. Dans le cas des films $(\text{PAH-AGA})_n$ et $(\text{PAH-CMC})_n$, le même type d'inhibition est observé, quoique dans des proportions un peu moins importantes. Pour les trois systèmes, il est rapporté qu'un signal d'oxydoréduction important est toujours détecté, même après rinçage dans la solution tampon du film préalablement mis en contact avec du ferricyanure. Il y a donc confinement des ions ferricyanure dans le film. Les pics des voltampérogrammes sont symétriques, caractéristiques d'espèces rédox adsorbées à la surface de l'électrode (ou recluses dans une zone suffisamment proche de l'électrode, *cf.* section 2.8.2, page 67).

Dans une troisième publication d'Anzai *et al.* [75], centrée sur les films $(\text{PAH-PGA})_n$, l'influence du pH des solutions utilisées pour la construction des films sur leur interaction avec la sonde électrochimique est clairement démontrée. L'inhibition partielle des films dont la dernière couche est polyanionique est à nouveau rapportée. L'intensité mesurée décroît quand le nombre n de paires de couches déposées augmente. À l'opposé, les films dont le dernier dépôt est polycationique donnent un signal d'intensité croissant avec n qui augmente.

Après rinçage dans la solution tampon, un courant faradique demeure (*cf.* figure 3.2). Le pH des solutions employées pour la construction des films joue un rôle important sur les caractéristiques de ce signal correspondant à du ferricyanure confiné. En effet, pour les films construits à un pH de 4.0, il ne reste presque plus de signal du ferricyanure après rinçage du film. À l'inverse, pour un pH de construction de 9.0, un fort signal est observé tandis qu'au pH de 7.4, l'intensité est intermédiaire. Il est également intéressant de noter que le potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$ est décalé vers des valeurs plus positives, le maximum étant atteint pour le pH de construction intermédiaire de 7,4.

Dans une autre publication [77], la même équipe présente une étude similaire à celles décrites ci-dessus, dans le cas d'autres combinaisons de polyélectrolytes. Aux polyanions AGA et CMC déjà présents dans la première étude, les auteurs associent le poly(diallyl diméthylamine chloré) (PDADMAC) et la poly(éthylène imine) (PEI). Ils soulignent la sensibilité au pH des films comprenant la PEI et l'insensibilité à ce même paramètre de ceux formés

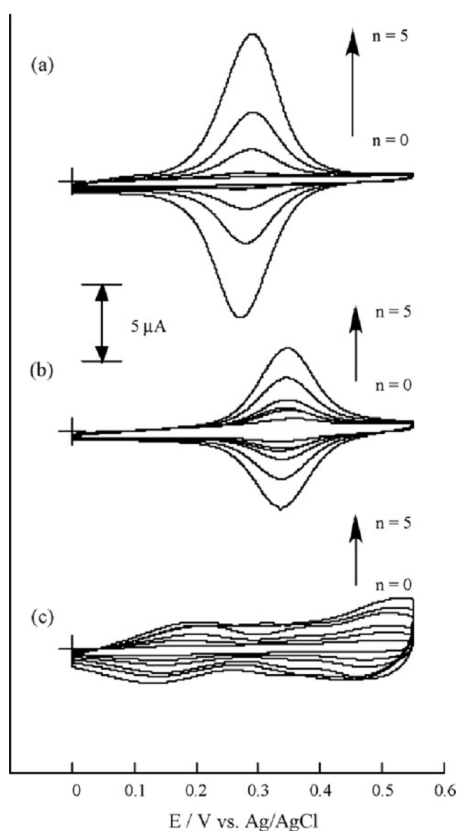


FIG. 3.2 – Résultats tirés de la référence [75], fig.5. Voltampérogrammes correspondant à une électrode d'or de 3 mm de diamètre revêtue de films MPS-(PAH-PGA)_n-PAH dans la solution tampon à des valeurs de pH de 9,0 (a), 7,4 (b) et 4,0 (c). Le signal faradique détecté est dû à la présence de ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ confiné dans le film. Ce confinement a été obtenu par un bain de 15 min dans une solution de ferricyanure à 1 mM suivi d'un rinçage de 15 min dans la solution tampon. La vitesse de balayage v est de 100 mV.s^{-1} .

avec le PDADMAC. Cela est peu surprenant puisque le taux de charge du premier dépend du pH, au contraire de celui du second. Pour les films dont le polycation est PDADMAC, un décalage du potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$ est observé comme dans le cas (PAH-PGA)_n, mais cette fois vers des valeurs plus négatives.

Un quatrième article [78] relate l'étude du confinement du ferricyanure dans des films (PAH-CMC)_n. Le système formé est ensuite caractérisé en détail pour ses propriétés de détection électrochimique de l'acide ascorbique.

Notre équipe a quant à elle publié ou participé à la publication de deux articles traitant de l'électrochimie du ferrocyanure dans des films (PGA-PAH)_n

[73, 143]. Les auteurs ont montré que les films sont plus épais que dans les travaux présentés ci-dessus, de l'ordre du micromètre pour $n = 10$ paires de couches. La cinétique de diffusion de la sonde au sein du film a été suivie, montrant que plus d'une heure peut être nécessaire pour que le système atteigne une valeur stationnaire. (La figure 3.3 présente un équivalent de ce suivi de l'entrée du ferrocyanure dans le film, dans les conditions utilisées au cours de ce travail de thèse.)

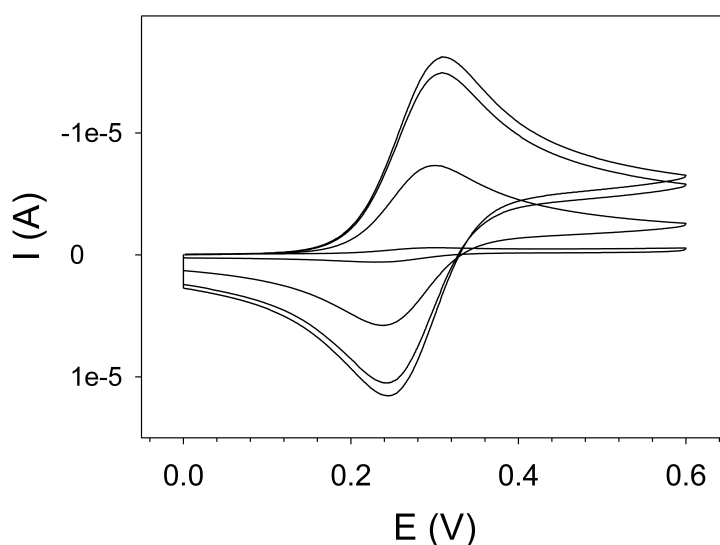


FIG. 3.3 – Voltampérogrammes correspondant à une électrode de travail en or revêtue d'un film MPS-(PAH-PGA)₁₀ dans une solution de ferrocyanure à 1 *mM* dans la solution tampon (NaNO₃ 150 *mM* ; TRIS 10 *mM* ; pH 7,4). Un enregistrement a été effectué quelques secondes après la mise en contact, puis un nouveau cycle a été appliqué à intervalles réguliers de cinq minutes. Par souci de clarté, seuls certains de ces voltampérogrammes sont représentés. Par ordre d'intensité croissante : quelques secondes, 5 *min.*, 30 *min.* et 1 *h* après la mise en contact avec la solution de Fe(CN)₆⁴⁻. La vitesse de balayage vaut 100 *mV.s*⁻¹ dans tous les cas.

La nature de la dernière couche influe sur l'intensité du signal mesuré. Les films dont la dernière couche est polyanionique présentent en effet un courant de pic en oxydation i_{pa} inférieur d'environ 20% à ceux dont le dernier dépôt est polycationique.

Eric Hübsch *et al.* ont également observé qu'une partie du ferrocyanure reste confiné dans le film après son rinçage avec la solution tampon. Le comportement du film mis en contact avec une solution de PGA a ensuite été décrit. Dans ces conditions, le signal du ferrocyanure décroît rapidement avec le temps et atteint une valeur proche de la nullité après quelques dizaines de

minutes ou une à deux heures, selon les cas. Des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge en mode ATR confirment l'expulsion du ferrocyanure vers la solution. Ils montrent en parallèle une augmentation de la concentration en PGA dans le film au cours du processus. Le ferrocyanure est donc libéré par un mécanisme d'échange d'ions.

Cadre de l'étude présente Bien que les systèmes étudiés dans ce travail de thèse soient très similaires à ceux portant sur les films $(\text{PGA-PAH})_n$ présentés plus haut, ils s'en distinguent par quelques détails qui seront énumérés ici.

Dans les premiers travaux de notre équipe, la première couche est composée de poly(éthylène imine) (PEI), polycation fréquemment utilisé pour ses fortes propriétés d'adsorption sur un large éventail de matériaux. Ici, le MPS a été choisi. D'une part, il permet d'obtenir une surface chargée plus uniformément de manière extrêmement reproductible. D'autre part, ce choix permet d'harmoniser les résultats obtenus avec ce qui existe dans la littérature, facilitant les comparaisons.

La solution tampon utilisée dans ce travail est composée du tampon TRIS à 10 *mM* et du sel nitrate de sodium NaNO_3 à 150 *mM*. Le pH est ensuite ajusté à la valeur de 7,4 ($\pm 0,05$) à l'aide de solutions d'acide nitrique HNO_3 . Le choix du nitrate plutôt que du chlorure est motivé par les interactions entre l'or métallique et les ions chlorure, qui peuvent conduire à la formation de complexes par réaction électrochimique. Ce type de réaction parasite peut donc, dans certaines conditions, modifier la surface et « polluer » le signal mesuré de manière sensible. Il est cependant à noter que des traces de chlorure peuvent tout de même être présentes. D'une part, cet ion est le contre-ion du polycation utilisé, la PAH. D'autre part, des quantités limitées peuvent diffuser à travers les deux pièces de verre fritté séparant l'électrolyte KCl à 3 *M* de l'électrode de référence et la cellule. Les autres études référencées plus haut emploient le même tampon, mais associé au chlorure de sodium.

Les articles d'Anzai *et al.* font état de l'utilisation du même couple rédox, mais à partir d'une solution de ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}_{III}(\text{CN})_6$. Dans les travaux précédents et présents de l'équipe strasbourgeoise, c'est le ferrocyanure de potassium $\text{K}_4\text{Fe}_{II}(\text{CN})_6$ qui est employé. La différence peut avoir un impact quantitatif important dans la cinétique d'entrée des ions de la solution vers les films, puisque leur charge électrostatique n'est pas la même.

Le dernier point de divergence notable entre le travail présenté ici et ceux publiés par l'équipe japonaise consiste en l'épaisseur des films. Les études

d'Anzai *et al.* portent sur des films dont le nombre de couches varie entre 1 et 11, soit cinq paires de couches et demi. Dans notre cas, les films ont tous dix paires de couches ou plus. Puisque la croissance de ces films est exponentielle dans les conditions utilisées, la différence en épaisseur entre films de cinq et de dix paires de couches est loin d'être négligeable. Son impact sur les interactions entre la sonde et le film peut être illustré par l'intensité du signal obtenu dans le cas des films (PAH-PGA)_n, dont la dernière couche est polyanionique. Dans ce cas en effet, le signal électrochimique est fortement inhibé pour $n = 5$ (*cf.* figure 3.2, page 86), tandis qu'à $n = 10$ paires de couches le signal est au contraire plus important que lorsque le ferrocyanure est en solution (*réf.* [73] figure 2, ainsi que la suite de ce travail). Cette différence suggère que dans le cas des films plus épais, la nature du dernier dépôt n'a plus un impact aussi important sur le signal électrochimique et que c'est davantage la structure interne du film qui devient déterminante.

3.2.2 Voltampérométrie cyclique du ferrocyanure confiné dans les films (PAH-PGA)_n

Les résultats de voltampérométrie cyclique présentés à partir de ce point sont obtenus pour la configuration dans laquelle les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sont confinés dans le film (PAH-PGA)_n. Ce confinement est obtenu par un bain de 5 heures dans une solution de ferrocyanure à 1 mM suivi d'un rinçage et d'un bain de 5 heures dans la solution tampon.

Perturbation du système par le tracé des courbes de voltampérométrie cyclique

L'électrochimie peut permettre de mesurer la quantité de molécules de la sonde confinée dans le film, puisque chaque molécule s'oxydant ou se réduisant lors d'un cycle de voltampérométrie cyclique participe au courant mesuré d'une charge élémentaire e . Cette quantité de charge Q s'obtient à partir d'un balayage en intégrant l'intensité par rapport au temps :

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} I(t) dt = \int_{E_i}^{E_f} I(E) \frac{dE}{v} \quad (3.1)$$

où v est la vitesse de balayage ($E = vt$). Puisque la réaction rédox du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ n'implique qu'un seul électron, la division de Q par la constante de faraday F donnera un nombre de moles de ferrocyanure (pour l'exemple d'un balayage en oxydation).

En toute rigueur, ce nombre de moles sera une minoration de la quantité de ferrocyanure confinée, puisqu'une partie des molécules rédox peut ne

pas participer à la réaction d'oxydoréduction, ce pour diverses raisons. Par exemple, sur un voltampérogramme tel que ceux présentés à la figure 3.3, il subsiste un fort courant d'oxydation à la fin du cycle aller. Cela signifie qu'à cet instant des molécules sont encore oxydées, et qu'il en reste d'autres toujours sous la forme réduite. Il convient donc de choisir une vitesse de balayage v suffisamment faible pour laisser le temps au maximum de molécules de s'oxyder. La vitesse de 1 mV.s^{-1} est un bon compromis, la prise d'un voltampérogramme durant environ 20 minutes.

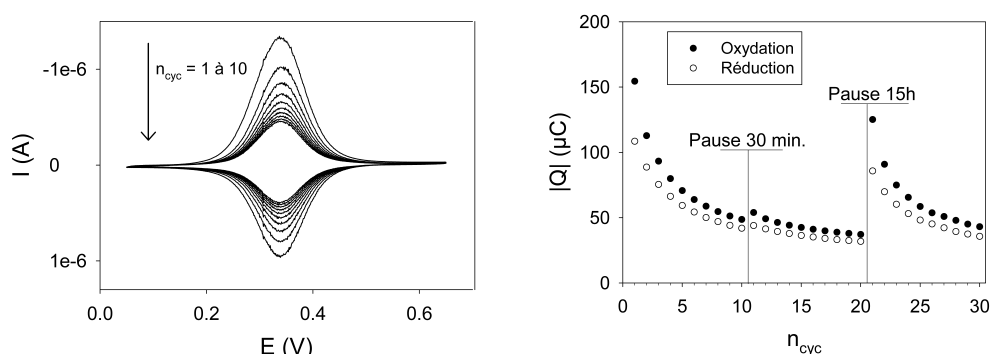


FIG. 3.4 – *A gauche* : série de dix voltampérogrammes ($n_{cyc} = 1$ à 10) à $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ d'un film MPS-(PAH-PGA)₁₀-PAH dans lequel du ferrocyanure est confiné. Le premier balayage est en oxydation. Ensuite les voltampérogrammes se succèdent sans période de repos intermédiaire.

A droite : valeur absolue de la quantité de charge $|Q|$ issue de réactions d'oxydation et de réduction successives par voltampérométrie cyclique, sur le même système. La première série de dix paires de points correspond au voltampérogrammes de la figure de gauche, les suivantes ont été obtenues sur le même échantillon après de périodes de repos de la durée indiquée.

Une des difficultés des études électrochimiques réside dans la complexité des phénomènes induits par l'application du potentiel. Le système étudié peut en effet être considérablement perturbé par la mesure elle-même. Par exemple, la prise d'un voltampérogramme provoque à chaque balayage le changement de la valence des ions. Pour préserver l'électroneutralité globale du film au cours du processus, des échanges de contre-ions entre le revêtement et la solution doivent donc avoir lieu. On peut dès lors s'attendre à des changements de conformation au sein du film. Il est également probable que la structure du film soit modifiée par la simple application du potentiel (*cf.* section 1.3.1, page 34).

Deux mesures consécutives d'un même système peuvent donc donner deux voltampérogrammes différents, comme l'illustre la figure 3.4. Or, les

expériences sur nos systèmes comprennent souvent des séries de voltampérogrammes pris à intervalles de temps réguliers, comme c'est le cas lorsqu'on souhaite suivre la cinétique de diffusion du ferrocyanure au sein du film. La perturbation du système par chaque mesure nuit alors à la reproductibilité des expériences menées. Les mesures de la quantité de charge circulant dans le circuit à l'oxydation ou à la réduction du ferrocyanure confiné dans les films doivent donc être issues du premier voltampérogramme que le système subit, et donc obtenues à partir d'échantillons dédiés à cette mesure. Cela a été le cas pour tous les résultats présentés ici qui permettent la quantification la sonde confinée.

Outre la simple constatation de l'existence d'une perturbation du film par des voltampérogrammes successifs, la figure 3.4 recèle d'autres informations sur le système. La première série de points va décroissant : à chaque cycle, la quantité de ferrocyanure oxydé s'amenuise. Cette tendance peut être interprétée de différentes manières, comme par une libération de la sonde ou une érosion progressive d'une partie du film vers la solution. Cependant, après une mise au repos du système suffisamment longue, on observe que la quantité de charge détectée durant le cycle d'oxydation est à nouveau bien plus importante. Elle atteint en effet environ 80 % de la valeur initiale après 15 h de repos, alors qu'au dixième cycle consécutif $|Q|$ vaut moins de 20 % de sa valeur initiale. Ce résultat va à l'encontre de l'hypothèse d'une désorption des molécules rédox. Il indique en revanche qu'à chaque cycle, une partie des molécules devient indisponible aux réactions d'oxydoréduction.

Une seconde observation intéressante peut être faite. La quantité de charge issue de la réduction au voltampérogramme N est systématiquement inférieure de 15 à 30 % à celle issue de l'oxydation immédiatement précédente (cycle N également). *A contrario*, la quantité de charge mesurée lors de l'oxydation N est proche ou légèrement supérieure à celle du balayage en réduction au cours du cycle $N - 1$, qui la précède immédiatement. Cette asymétrie semble indiquer que c'est la forme oxydée, le ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, qui seule devient indisponible aux réactions rédox. C'est donc la réaction de réduction qui est partiellement inhibée.

Il convient de relever qu'à la fin d'un balayage en oxydation, les molécules de ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ confinées dans le film doivent donc être réparties en deux populations au comportement très différent. Celles qui appartiennent au groupe dit « indisponible » voient leur réduction inhibée, ou au moins ralentie au point que la réaction possède un temps caractéristique supérieur à la dizaine de minutes ; les autres sont réductibles en un temps de réaction caractéristique inférieur à la minute. L'existence en proportion importante

d'une population réductible avec des temps de réaction intermédiaires serait en effet décelable sur les voltampérogrammes à $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ (dont la durée d'un balayage en réduction est proche de 20 minutes) par une déviation de la forme gaussienne du signal enregistré. Il faut en conclure que ces deux populations doivent correspondre à des molécules se trouvant dans des configurations ou dans des structures locales au sein du film radicalement différentes.

Une série de voltampérogrammes à faible vitesse de balayage a donc permis de montrer l'impact sur chaque mesure de l'ensemble des stimuli précédemment appliqués au système. En conséquence, toutes les mesures de la quantité de ferrocyanure confiné (*via* $|Q|$) et du potentiel rédox apparent qui seront présentées dans la suite de ce travail sont issues du premier voltampérogramme qu'aura subi l'échantillon.

Potentiel rédox apparent

Comme cela a été mentionné plus tôt, les études de voltampérométrie cyclique sur des sondes électrochimiques dans les films multicouches de polyélectrolytes ont à plusieurs reprises montré des décalages en potentiel des pics d'intensité (*cf.* section 3.2.1, page 84). La moyenne $E_{\frac{1}{2}}$ des potentiels de pic est la grandeur expérimentale qui sera discutée ici. Elle s'exprime :

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (3.2)$$

où E_{pa} et E_{pc} sont les abscisses des pics, respectivement en oxydation (anodique) et en réduction (cathodique).

Pour s'intéresser à la cause de ce décalage, il convient de reprendre en premier lieu le cas de la réaction d'oxydoréduction de la sonde *en solution*, avec pour électrode de travail une surface métallique nue. Dans le cas du ferrocyanure, elle s'écrit :



Le « potentiel » appliqué E , c'est-à-dire la différence entre le potentiel de l'électrode métallique Φ_M et le potentiel de l'électrode de référence Φ_{ref} , s'exprime :

$$E = (\Phi_M - \Phi_{sol}) + (\Phi_{sol} - \Phi_{ref}) \quad (3.4)$$

où Φ_{sol} est le potentiel de la solution. Le terme $(\Phi_{sol} - \Phi_{ref})$ est constant. Il ne joue par conséquent pas de rôle dans les cinétiques qui vont être abordées, et sera laissé de côté.

La variation d'enthalpie libre de la réaction 3.3 s'écrit en fonction des potentiels chimiques mis en jeu (*toutes les grandeurs thermodynamiques étant exprimées pour une molécule dans la suite*) :

$$\Delta_r G = \tilde{\mu}_{Fe(CN)_6^{3-}} + \tilde{\mu}_{e^-} - \tilde{\mu}_{Fe(CN)_6^{4-}} \quad (3.5)$$

Or, le potentiel chimique du ferrocyanure $\tilde{\mu}_{Fe(CN)_6^{4-}}$ peut être exprimé :

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{Fe(CN)_6^{4-}} &= \mu_{Fe(CN)_6^{4-}}^0 - 4 F \cdot \Phi_{sol} \\ &+ RT \ln [Fe(CN)_6^{4-}] + RT \ln \gamma_{Fe(CN)_6^{4-}}^{sol} \end{aligned} \quad (3.6)$$

où $\gamma_{Fe(CN)_6^{4-}}^{sol}$ représente le coefficient d'activité du ferrocyanure en solution et e la charge élémentaire. Une expression équivalente peut évidemment s'écrire pour le ferricyanure. Le potentiel chimique de l'électron rejoignant le circuit à travers l'électrode sera :

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-}^0 - F \cdot \Phi_M \quad (3.7)$$

Par substitution dans l'équation 3.5, on obtient :

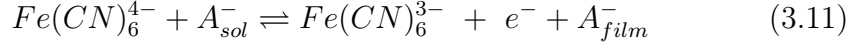
$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu_{Fe(CN)_6^{3-}}^0 + \mu_{e^-}^0 - \mu_{Fe(CN)_6^{4-}}^0 - F (\Phi_M - \Phi_{sol}) \\ &+ RT \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} + RT \ln \frac{\gamma_{Fe(CN)_6^{3-}}^{sol}}{\gamma_{Fe(CN)_6^{4-}}^{sol}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$(3.9)$$

Le potentiel rédox apparent du couple oxydoréducteur est la valeur du potentiel à l'interface électrode de travail / solution lorsque les concentrations en espèces réduite et oxydée sont égales (*cf.* équation 2.10, page 65) et en l'absence de courant (soit pour la réaction à l'équilibre et $\Delta_r G = 0$). Il s'exprime donc ici, à l'aide de l'équation 3.4 :

$$E_{sol}^{\ominus'} = \frac{\mu_{Fe(CN)_6^{3-}}^0 + \mu_{e^-}^0 - \mu_{Fe(CN)_6^{4-}}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Fe(CN)_6^{3-}}^{sol}}{\gamma_{Fe(CN)_6^{4-}}^{sol}} \quad (3.10)$$

Cas de la sonde confinée dans le film Il faut redéfinir la réaction en tenant compte du maintien nécessaire de l'électroneutralité du film, obtenu par mouvement de contre-ions du film vers la solution, ou inversement. On peut proposer la réaction :



où A_{sol}^- et A_{film}^- désignent un anion situé dans la solution et dans le film, respectivement.

Compte tenu de la présence du film adsorbé à l'électrode, le potentiel s'exprime :

$$E = (\Phi_M - \Phi_{film}) + (\Phi_{film} - \Phi_{sol}) + (\Phi_{sol} - \Phi_{ref}) \quad (3.12)$$

où Φ_{film} est le potentiel au sein du film, considéré homogène sur tout son volume. En se plaçant à nouveau dans les conditions où les concentrations en espèces oxydée et réduite sont égales et où le courant est nul, on a $E = E_{film}^{\ominus'}$. Le terme $(\Phi_M - \Phi_{film})$ pourra être exprimé suivant le raisonnement appliqué au paragraphe précédent. Il sera donc égal à l'équivalent du membre de droite de l'équation 3.10, les γ^{sol} devenant des γ^{film} .

D'autre part, il y aura équilibre entre le film et la solution pour ce qui concerne les ions de l'électrolyte support. Par conséquent, les potentiels chimiques des anions dans le film $\tilde{\mu}_{A_{film}^-}$ et dans la solution $\tilde{\mu}_{A_{sol}^-}$ seront égaux. C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \mu_{A_{sol}^-}^0 &= F \cdot \Phi_{sol} + RT \ln [A_{sol}^-] + RT \ln \gamma_{A_{sol}^-} \\ &= \mu_{A_{film}^-}^0 - F \cdot \Phi_{film} + RT \ln [A_{film}^-] + RT \ln \gamma_{A_{film}^-} \end{aligned} \quad (3.13)$$

et par conséquent :

$$(\Phi_{film} - \Phi_{sol}) = \frac{\mu_{A_{film}^-}^0 - \mu_{A_{sol}^-}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A_{film}^-]}{[A_{sol}^-]} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{A_{film}^-}}{\gamma_{A_{sol}^-}} \quad (3.14)$$

On en déduit $E_{film}^{\ominus'}$. En ne s'intéressant qu'au terme de concentration en ions de l'électrolyte support, et en regroupant les termes relatifs aux coefficients d'activité γ et aux potentiels chimiques standard μ^0 en un $E_{A^-}^{\ominus''}$:

$$E_{film}^{\ominus'} = E_{A^-}^{\ominus''} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A_{film}^-]}{[A_{sol}^-]} \quad (3.15)$$

Ce résultat repose sur l'hypothèse que la compensation de la charge négative perdue lors de l'oxydation d'une molécule de ferrocyanure se fait par migration d'un anion du sel de fond depuis la solution vers le film. On peut aussi bien envisager que cette compensation se fasse par l'expulsion d'un cation du film C_{film}^+ vers la solution C_{sol}^+ . Le calcul se fait dans ce second cas de manière très similaire. Le signe des termes en $F\Phi$ dans l'équation 3.13 est changé, et par conséquent :

$$E_{film}^{\ominus'} = E_{C^+}^{\ominus''} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[C_{film}^+]}{[C_{sol}^+]} \quad (3.16)$$

La symétrie de ces deux expressions montre bien que l'origine du décalage $\Delta E^{\ominus'}$ en potentiel rédox apparent est intimement lié aux concentrations relatives de charges positives et négatives au sein du film.

Les termes logarithmiques mis en avant dans les expressions 3.15 et 3.16 sont ceux d'un effet Donnan. L'effet Donnan intervient lorsque deux solutions contenant le même électrolyte support et dont l'une contient une macromolécule chargée sont séparées par une membrane perméable aux petits ions seulement. On constate bien une similitude avec la description présente du système. A la membrane correspond l'interface film/solution ; bien qu'elle ne soit pas un objet tangible, les petits ions peuvent la traverser tandis que les polyélectrolytes et le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sont confinés dans la phase « film ».

Dans cette représentation, on a donc un lien direct entre le décalage $\Delta E^{\ominus'}$ et le rapport des concentrations de charges extrinsèques du film $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$. En réalité, les anions ferrocyanure étant confinés dans le film, ils doivent également être considérés comme charge fixe. Leur valence est en outre modifiée à chaque balayage de voltampérométrie cyclique (comme les concentrations $[A^-]$ et $[C^+]$, par la même occasion). L'expression d'un potentiel de Donnan n'est donc pas triviale.

Il convient également de rappeler que la présence de la sonde influe sur le système. En effet, les coefficients d'activité $\gamma_{A_{film}^-}$ et $\gamma_{C_{film}^+}$ des contre-ions dans le film varieront vraisemblablement en cas de perturbation de la conformation au sein du film.

On peut néanmoins prendre le parti de discuter qualitativement le lien entre $\Delta E^{\ominus'}$ et le rapport $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$. Une valeur positive du premier, comme dans l'exemple fourni par la figure 3.5, devrait en effet correspondre à une plus grande concentration de charges extrinsèques positives au sein du film, soit un rapport $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$ positif lui aussi.

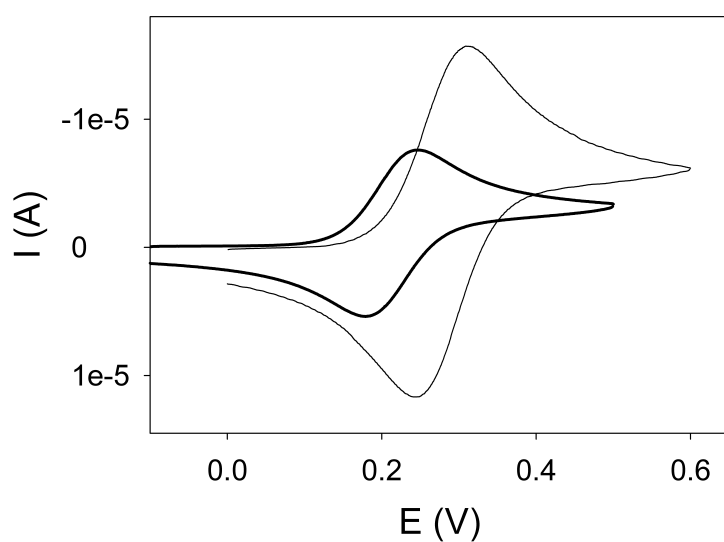


FIG. 3.5 – Voltampérogrammes correspondant à une électrode revêtue de MPS dans une solution de ferrocyanure à 1 mM (trait épais) et à une électrode modifiée MPS-(PAH-PGA)₁₀ et par le confinement de ferrocyanure (un bain de $5h$ dans une solution de ferrocyanure à 1 mM et un autre de rinçage de $5h$ dans la solution tampon — trait fin). La vitesse de balayage est de $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ dans les deux cas. $E_{sol}^{\ominus'}$ vaut 212 mV et $E_{film}^{\ominus'}$ environ 305 mV .

Vitesse de balayage

Il a été vu que la vitesse de balayage v était un paramètre important de la voltampérométrie cyclique (section 2.8.2, page 65). L'évolution des voltampérogrammes pris à différentes valeurs de v est notamment caractéristique de la configuration dans laquelle se trouve la sonde rédox. En effet, le courant de pic (i_{pa} en oxydation - i_{pc} en réduction) est proportionnel à $\sqrt{v}$ quand la sonde diffuse en solution tandis qu'il suit une loi en v lorsque la sonde est adsorbée à l'interface ou confinée dans un film fin.

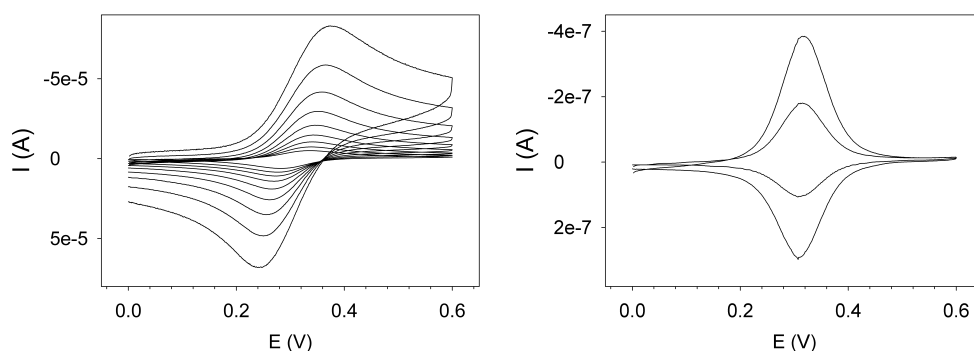


FIG. 3.6 – Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage du ferrocyanure confiné dans un film MPS-(PAH-PGA)₁₀-PAH à partir d'une solution de la sonde concentrée à 1 mM. L'enregistrement des courbes a été effectué dans la solution tampon (150 mM en NaNO₃, 10 mM en TRIS, pH ajusté à 7,4).

A gauche : $v = 12,8$ à 50 mV.s⁻¹, dans l'ordre des intensités décroissantes. A droite : $v = 2$ et 1 mV.s⁻¹, dans l'ordre des intensités décroissantes.

Intensité de pic i_{pa} Dans le cas du ferrocyanure confiné dans le film MPS-(PAH-PGA)₁₀-PAH, on peut voir que le tracé de i_{pa} en fonction de v ne suit aucune de ces deux lois sur l'ensemble de la gamme de vitesses de balayage de 10^{-3} à 10^1 V.s⁻¹ (figure 3.7 gauche). En effet, puisque le graphique est en représentation logarithmique, à une fonction linéaire correspondra une droite de coefficient directeur 1, et à une fonction « racine carrée » correspondra une droite de coefficient directeur $\frac{1}{2}$. Cependant, on observe le courant de pic suivre d'un côté une loi de type « film fin » pour v faible, et de l'autre une loi de type « diffusion de la sonde » aux vitesses élevées.

La vraisemblance de cette hypothèse est confortée par la forme des voltampérogrammes. En effet, aux vitesses de balayage faibles, les courbes tendent vers une forme gaussienne, caractéristique du cas d'une sonde confinée dans un film fin ou adsorbée à la surface de l'électrode. Pour v grande, le courant atteint un maximum avant de rejoindre un plateau, à chaque balayage (figure

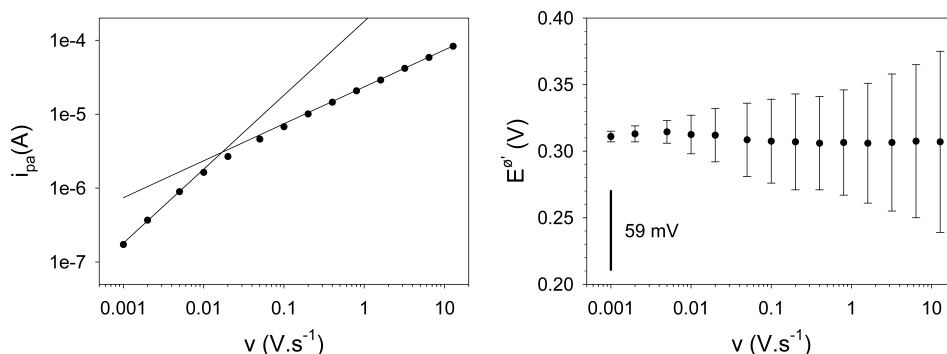


FIG. 3.7 – Relevé des intensités de pic en oxydation i_{pa} et des potentiels rédox apparents $E^{\ominus'}$ de la série de voltampérogrammes dont ceux aux vitesses de balayage les plus élevées et les plus faibles sont présentés figure 3.6.

A gauche : les deux droites tracées correspondent à deux fonctions $f(v) = \alpha_1 v$ et $f(v) = \alpha_2 \sqrt{v}$, où les α sont des constantes arbitraires. *A droite* : les extrémités des barres d'erreur de la figure de droite représentent les potentiels de pic en oxydation E_{pa} et en réduction E_{pc} . La longueur des barres est donc l'écartement des pics ΔE .

3.6 gauche). Ce comportement est la signature d'une limitation du courant par un phénomène de diffusion linéaire semi-infinie.

Ces observations peuvent être interprétées en considérant qu'à chaque vitesse de balayage correspond une échelle de temps sondée. En prenant l'hypothèse que la sonde électrochimique, confinée dans le film, peut diffuser librement à l'intérieur de celui-ci, il apparaît un temps caractéristique t_0 nécessaire pour que l'ensemble des molécules de ferrocyanure soit passé à proximité de la surface de l'électrode. t_0 dépend alors du coefficient de diffusion D et de l'épaisseur d du film. La vitesse de balayage du voltampérogramme définit la durée $t_{balayage}$ de la mesure des réactions d'oxydation et de réduction au sein du film. Si $t_{balayage}$ est grande devant t_0 (c'est-à-dire pour v faible) la diffusion des espèces réactives vers l'électrode ne limitera pas le courant et le signal enregistré correspondra à la configuration « film fin ». Si au contraire $t_{balayage}$ est très inférieure à t_0 , les molécules situées loin de l'électrode n'auront statistiquement que peu de chances d'être oxydées ou réduites durant le temps de la mesure. Le courant sera bien limité par la diffusion de l'espèce rédox, et le signal obtenu correspondra à celui d'une sonde en solution. Si enfin $t_{balayage}$ et t_0 ont des valeurs comparables, on peut s'attendre à une transition entre les deux régimes.

Le comportement du courant de pic i_{pa} est donc en adéquation avec la représentation proposée : la sonde est confinée dans un film d'épaisseur finie d , mais peut diffuser à l'intérieur de celui-ci, avec un coefficient de diffusion

D , caractéristique du système.

Ecartement des pics ΔE Pour abonder dans le sens de l'interprétation ci-dessus, ΔE devrait être nul aux plus faibles vitesses et égal à 59 mV pour v grande. Les valeurs expérimentales sont matérialisées sur la figure 3.7 partie droite par la longueur des barres verticales. A v faible, on a bien des valeurs proches de 0 mV pour une vitesse de 1 mV.s^{-1} . En revanche, on observe aux vitesses de balayage élevées une forte augmentation de ΔE . Cette déviation du comportement typique d'une espèce rédox en solution peut avoir deux origines différentes.

La première correspond en l'ajout d'un dipôle résistif dans le schéma électronique du montage expérimental. L'abscisse E du voltampérogramme n'est alors plus simplement égale à $(\Phi_M - \Phi_{ref})$ de l'électrode de référence, mais s'exprime :

$$E = \Phi_M + r.I - \Phi_{ref} \quad (3.17)$$

où r est la résistance du dipôle et I l'intensité traversant le circuit. I est comptée positivement en oxydation et négativement en réduction.

Il s'agit là d'un terme de chute ohmique, identique à celui conséquent de la résistivité de la solution (*cf.* section 2.8.1, page 63). La présence de la contre-électrode a justement pour but de limiter l'influence de la chute ohmique. Cette influence pourrait cependant se faire ressentir si la valeur de r était importante.

Pour exprimer ΔE , il faut écrire les potentiels de pic E_{pa} et E_{pc} :

$$\begin{aligned} E_{pa} &= \Phi_{M,pa} + r.i_{pa} - \Phi_{ref} = E'_{pa} + r.i_{pa} \\ E_{pc} &= \Phi_{M,pc} + r.i_{pc} - \Phi_{ref} = E'_{pc} + r.i_{pc} \end{aligned} \quad (3.18)$$

où E'_{pa} et E'_{pc} sont les potentiels théoriques des pics en l'absence du dipôle. Dans notre cas, en considérant les vitesses élevées et un système où la diffusion de la sonde est le seul facteur limitant le courant, ces grandeurs valent respectivement $E^{\ominus'} + \frac{59}{2} \text{ mV}$ et $E^{\ominus'} - \frac{59}{2} \text{ mV}$. L'écartement des pics sera alors :

$$\Delta E = 59 \text{ mV} + r.(i_{pa} + i_{pc}) \quad (3.19)$$

Puisque i_{pa} et i_{pc} augmentent avec v , on a alors également une augmentation de ΔE avec v , ce qui correspond à l'observation expérimentale.

La seconde cause envisageable d'un écartement des pics supérieur à $\frac{59}{n} mV$ est l'existence d'un phénomène supplémentaire ralentissant la réaction d'oxydoréduction. Une relaxation de la matrice polymérique pourrait correspondre à un tel processus. Cette matrice doit en effet subir des contraintes importantes lorsqu'un anion tétravalent se déplace en son sein, en raison de la forte charge électrostatique qu'il porte. Les réactions d'oxydoréduction sont elles aussi source de contraintes sur les chaînes polyélectrolytiques, puisqu'elles modifient localement la concentration en charges électrostatiques.

On peut aussi proposer que les molécules de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ne diffusent que très lentement dans le film. La validité de cette hypothèse est confirmée lors de la mise en contact d'un film $(PAH-PGA)_{10}$ avec la solution de ferrocyanure : le courant de pic n'atteint une valeur stationnaire qu'après une heure. Cela semble indiquer que le temps nécessaire à la diffusion de la sonde à travers le film est nettement plus long que la durée d'un balayage de voltampérométrie (environ 10 *min* aux vitesses les plus faibles). Les molécules ne se situant pas à proximité de la surface ont, dans le cadre de cette hypothèse, une probabilité quasiment nulle de diffuser jusqu'à l'électrode dans le temps d'un balayage.

Elles pourront toutefois être oxydées ou réduites et participer à l'intensité mesurée, à condition que le transfert puisse se faire par saut d'une molécule rédox à l'autre. Cette condition peut éventuellement être remplie si la concentration et la mobilité des ions $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ sont suffisamment importantes pour que chaque molécule entre en contact avec plusieurs de ses semblables dans un temps plus court qu'un balayage.

Les résultats exposés plus loin concernant la concentration en espèce rédox dans les films permettent raisonnablement d'envisager un tel cas de figure. En effet, pour une concentration homogène de 0,1 M, la distance entre deux molécules voisines est de l'ordre de quelques nanomètres. Même en considérant un coefficient de diffusion très faible, cette distance aura une probabilité forte d'être parcourue en un laps de temps de plusieurs minutes.

Cependant, les résultats commentés plus haut indiquent l'existence d'une limitation du courant par un phénomène diffusif. Puisque dans notre toute dernière hypothèse nous avons écarté la diffusion de la sonde, il faudra considérer que celle des contre-ions assurant l'électroneutralité du film en cours de balayage en potentiel. En effet, sans ces mouvements des ions de l'électrolyte support, la réaction serait inhibée. Une limitation de leur flux aura donc bien pour conséquence une limitation du courant enregistré, et les coefficients de diffusion que l'on pourra déduire des voltampérogrammes correspondra alors à la diffusion des petits contre-ions et non à celle de l'espèce rédox.

3.2.3 Contrôle sur la structure interne des films

Un des articles publiés par l'équipe d'Anzai [75], déjà cité plus haut, traite de l'influence du pH sur les propriétés électrochimiques des films (PGA-PAH)_n vis-à-vis du ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Il a été mentionné que la variation de pH permettait de contrôler le taux de charge des polyacides et polybases faibles, et que l'impact du taux de charge sur la croissance des films multicouches de polyélectrolytes est important (section 1.2.2, page 23). Il est très probable que ce paramètre influe également sur le rapport des concentrations en charges extrinsèques $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$.

Les auteurs observent, dans la configuration de sonde confinée au sein du film, un décalage important du potentiel rédox apparent $\Delta E^{\ominus'}$ entre les films construits à pH 9, 0 ou 7, 4. Le lien entre $\Delta E^{\ominus'}$ et $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$ dans le cadre d'un effet Donnan entre le film et la solution a été abordé à la section 3.2.2, page 95, et constitue une explication plausible du phénomène observé.

Le travail présenté dans cette section a consisté à essayer de modifier le rapport $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$ en changeant la nature (polyanionique ou polycationique) et la durée (5 minutes ou 8 heures) de la mise en contact correspondant à la dernière couche des films construits. Quatre cas ont été considérés, notés selon leur dernière étape de construction PGA_{8h} , PGA_{5min} , PAH_{5min} et PAH_{8h} . Ces films sont ici classés dans l'ordre qu'on supposera celui d'un rapport $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$ croissant pour les discussions ultérieures. Les interactions de ces films avec le ferrocyanure ont été étudiées par électrochimie, par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie infrarouge en mode ATR.

Quantité de ferrocyanure confiné

Voltampérométrie cyclique La quantité de charge $|Q|$, déduite de l'intégration des pics de voltampérométrie cyclique, est fortement dépendante de la dernière couche du film MPS-(PAH-PGA)₁₀-PAH (figure 3.8).

La quantité de charge est proportionnelle au nombre de molécules de l'espèce rédox ayant participé à la réaction et permet donc l'évaluation de la concentration de surface Γ en ferrocyanure « actif » par le calcul :

$$\Gamma = \frac{|Q|}{|e| \cdot N_A \cdot A} \quad (3.20)$$

où e est la charge élémentaire, N_A le nombre d'Avogadro et A l'aire de l'échantillon. A a été prise comme égale à l'aire apparente, soit environ $3,14 \text{ mm}^2$, négligeant donc la rugosité de l'électrode. La longueur d'onde de

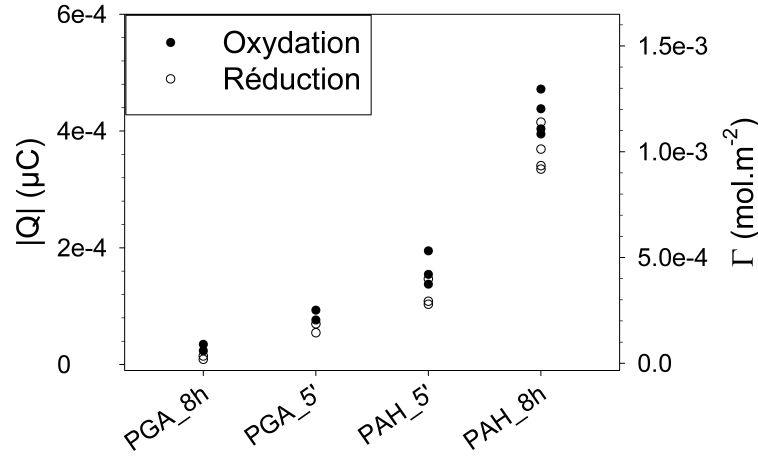


FIG. 3.8 — Quantité de charge correspondant à l'oxydation et à la réduction du ferrocyanure confiné dans un film MPS-(PAH-PGA)₁₀-PAH, en fonction du dernier bain de la construction du film (*axe gauche*) — Concentration de surface correspondante pour les mêmes points (*axe droit*). Les voltampérogrammes ont été enregistrés dans la solution tampon à une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} et correspondent au premier cycle électrochimique qu'aura subi chaque échantillon, de manière à se placer dans des conditions optimales pour l'estimation de ces grandeurs (*cf.* section 3.2.2, page 97).

cette rugosité, de l'ordre de la taille des particules ayant servi à son polissage soit $0,1 \mu\text{m}$, est en effet dix fois plus petite que l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film. Du point de vue de la surface du revêtement, elle n'est donc pas cruciale. Cette concentration Γ est en réalité une minoration de la valeur effective de la concentration en ferrocyanure puisqu'on ne peut être certain que l'ensemble des molécules rédox du film participent à la réaction.

Spectroscopie UV-visible La principale bande d'absorbance du ferrocyanure est en concurrence avec celles des constituants de la solution tampon et des polyélectrolytes. Une composante secondaire de l'absorbance de la molécule, à des longueurs d'onde comprises entre 310 et 330 nm , est toutefois détectable. Elle a servi à une estimation de la quantité de ferrocyanure confinée dans le film (PAH-PGA)₁₀-PAH_{8h}, lui-même adsorbé sur une lame de quartz par la technique du trempage. Pour les trois autres films, la faible valeur de l'absorbance due au ferrocyanure par rapport au bruit n'a pas permis la même estimation.

L'absorbance du ferrocyanure confiné dans le film, aux longueurs d'onde données, peut être estimée à $0,10 (\pm 0,02)$ unités d'absorbance (*cf.* figure 3.9). Cette quantité correspond en réalité à deux films identiques, puisque

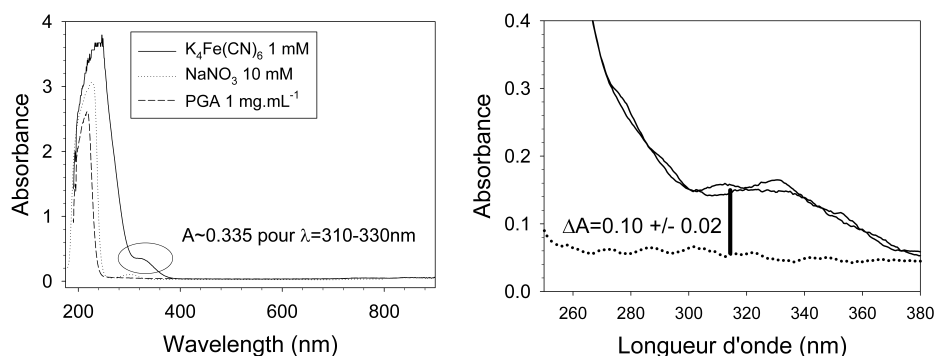


FIG. 3.9 – *A gauche* : spectres en transmission de différentes espèces en solution dans l'eau. *A droite* : Spectres d'un film (PAH-PGA)₁₀-PAH_{8h} adsorbé sur une lame de quartz, au sein duquel du ferrocyanure a été confiné (deux échantillons différents, traits pleins). A comparer avec le spectrogramme du même film *avant* confinement du ferrocyanure (l'un de ces deux échantillons, pointillés). Chaque mesure a été précédée du rinçage et du séchage sous flux d'azote de l'échantillon.

par trempage les deux faces de la lame de quartz sont revêtues du même film. Une solution de 1 *mM* de ferrocyanure dans l'eau, dans une cuvette de 10 *mm* de largeur, conduit à une absorbance de 0,35 ($\pm 0,02$) unités d'absorbance. En prenant l'hypothèse que l'absorbance en fonction du nombre de moles de ferrocyanure sur le trajet du faisceau suit une loi de proportionnalité dans le domaine considéré, on obtient une concentration de surface Γ de $1,4 (\pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$.

Malgré une incertitude importante, ce résultat est proche de celui obtenu pour la minoration de Γ par électrochimie pour le même film, compris entre $1,31$ et $1,56 \times 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}$, selon les échantillons. Ce résultat (figure 3.8), d'une part permet de conforter les résultats obtenus par intégration des pics de voltampérométrie cyclique, et d'autre part indique que les minorations en question peuvent ne pas être très éloignées de la valeur effective de la concentration en ferrocyanure.

Spectroscopie infrarouge en mode ATR Les résultats de la figure 3.10 confirment la tendance observée avec les résultats d'électrochimie de la figure 3.8. En effet, plus le rapport $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$ est supposé grand, plus la quantité de ferrocyanure que l'on peut y confiner ensuite est importante (*cf.* figure 3.10).

En conclusion, les trois méthodes fournissent des indications convergentes quant à la quantité de ferrocyanure confinée dans des films (PGA-PAH)_{*n*} modifiés. Les films dont on attend un rapport $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$ plus grand sont bien

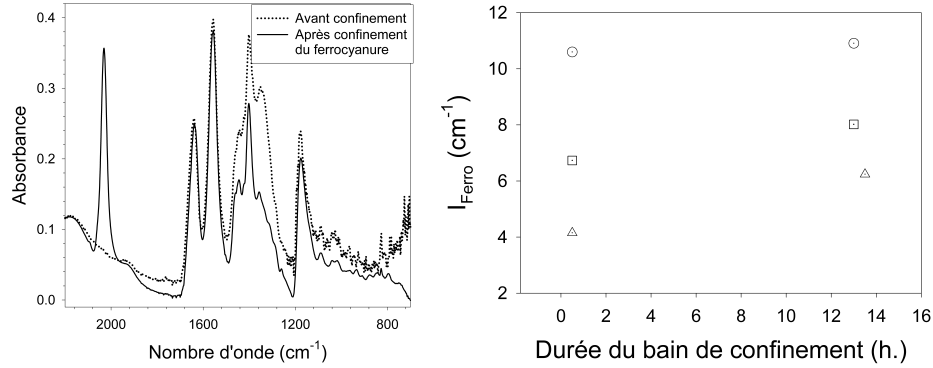


FIG. 3.10 – *A gauche* : spectres par ATR-FTIR d'un film PEI-(PGA-PAH)₁₀-PGA-PAH_{8h} dans le tampon avant (pointillés) et après (trait plein) le confinement du ferrocyanure à partir d'une solution à 1 mM dans le tampon. La bande d'absorbance du ferrocyanure atteint son maximum pour un nombre d'onde d'environ 2030 cm⁻¹. *A droite* : I_{Ferro} , grandeur égale à l'intégration de la bande d'absorbance du ferrocyanure après une étape de confinement du ferrocyanure d'une demi-heure, puis après une seconde étape de confinement de durée plus longue. Les spectrogrammes ont été enregistrés dans la solution tampon, après rinçage. Les films construits sont PEI-(PGA-PAH)₁₀-PGA-PAH_{8h} (cercles), PEI-(PGA-PAH)₁₀-PGA-PAH_{5min} (carrés) et PEI-(PGA-PAH)₁₀-PGA_{8h} (triangles).

ceux qui ont une capacité plus grande de concentration et de confinement de l'anion tétravalent. La concentration de surface en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ confiné atteint environ $1,4 (\pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ mol.m}^2$ dans le film PAH_{8h}, pour prendre l'incertitude la plus grande. En prenant l'hypothèse d'une épaisseur égale à un micromètre, la concentration volumique correspondante est de $1,4 (\pm 0,4) \text{ mol.l}^{-1}$, soit trois ordres de grandeurs de plus que la solution qui a servi à ce confinement. Dans le cas du film PGA_{8h}, les données issues de l'électrochimie donnent une concentration de ferrocyanure de $0,1 (\pm 0,02) \text{ mol.l}^{-1}$, pour une épaisseur de film d'un micromètre également.

Décalage du potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$

Le potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$ varie lui aussi en fonction du film. On observe une tendance nette : plus le rapport $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$ est grand, plus le décalage $\Delta E^{\ominus'}$ est positif. Cette observation est conforme à l'hypothèse d'un effet Donnan à l'origine du décalage $\Delta E^{\ominus'}$. Elle conforte également le classement proposé des quatre films en ordre de rapport $\frac{[\text{PAH}^+]}{[\text{PGA}^-]}$ croissant.

Remarque : les mesures de $E_{\frac{1}{2}}$ ont été effectuées en se basant sur les voltampérogrammes enregistrés à 1 mV.s^{-1} (les mêmes dont sont issus les résultats de la figure 3.8). Puisqu'on est alors dans le régime où le système se comporte

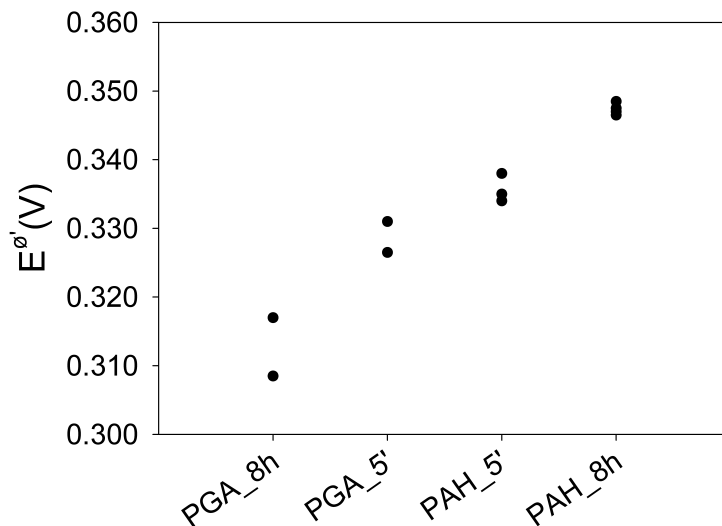


FIG. 3.11 – Potentiel rédox apparent $E^{\ominus'}$ du signal voltampérométrique du ferrocyanure confiné dans les quatre films. Les voltampérogrammes à la source de ces données sont les mêmes que ceux de la figure 3.8.

comme dans le cas d'une sonde adsorbée à la surface de l'électrode, on peut de même considérer que $E_{\frac{1}{2}}$ et $E^{\ominus'}$ sont égales (*cf.* équation 2.17, page 68).

Vitesses de balayage

Dans les quatre cas considérés, on retrouve l'existence des deux régimes : type « film fin » à vitesse de balayage faible et « régime diffusif » à vitesse de balayage élevée (figure 3.12). Il reste cependant difficile de mettre en valeur une tendance en fonction du rapport $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$ à partir de ces données.

Concernant les écartements de pic ΔE , une plus grande proportion de PAH au sein du film semble conduire à des valeurs plus élevées dans le domaine des grandes vitesses de balayage (figure 3.13).

On remarque également que la loi en $\Delta E = 59 \text{ mV} + 2r_1(i_{pa} + i_{pc})$ suit remarquablement bien les points expérimentaux à vitesse de balayage élevée, étant donné le fait qu'elle s'appuie sur un seul paramètre. La loi en r_2 ne prend pas en compte la diffusion comme facteur limitant de la réaction. Or, elle ne permet dans aucun cas de rendre compte des valeurs expérimentales. Cela donne un bon argument en faveur la représentation du signal voltampérométrique dans cette gamme de vitesse de balayage comme la conjugaison d'un comportement diffusif et de l'adjonction d'un terme résistif (*cf.* section 3.2.2, page 99).

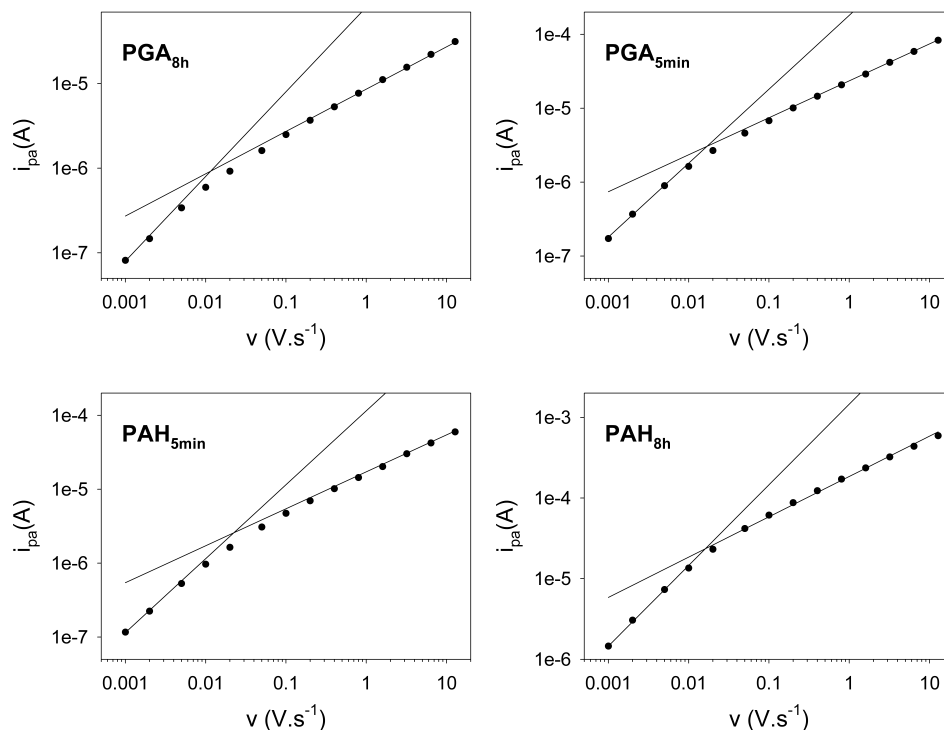


FIG. 3.12 – Relevé des intensités de pic en oxydation i_{pa} de la série de voltampérogrammes enregistrés dans la solution tampon à différentes vitesses de balayage dans le cas des quatre films modifiés, après confinement de ferrocyanure. Les droites correspondent à des lois en $i_{pa} = \alpha_1 v$ et $i_{pa} = \alpha_2 \sqrt{v}$, où α_1 et α_2 sont des paramètres ajustés arbitrairement pour s'approcher des points expérimentaux. Leur valeur dans chaque cas est donnée dans le tableau récapitulatif 3.2.3, page 111.

Synthèse de bleu de Prusse au sein des films

Le bleu de Prusse est un minéral couramment employé comme colorant. Il est composé de ferrocyanure et de fer $_{III}$, formant un cristal de formule chimique $(Fe(CN)_6^{4-})_3(Fe^{3+})_4$. Il s'obtient par simple mélange de solutions contenant ces deux ions. Il a déjà été montré que l'on pouvait former un film de bleu de Prusse par la technique LbL en mettant une surface en contact tour à tour avec une solution de ferrocyanure et une autre contenant l'ion ferrique [144].

Ici, la synthèse de bleu de Prusse a pu être réalisée en mettant en contact pendant 30 min avec une solution de nitrate de fer $_{III}$ un film $(PGA-PAH)_n$ dans lequel a été confiné du ferrocyanure. Cette étape a été suivie d'un rinçage de 30 min. dans le tampon et d'un séchage sous flux d'azote. La présence de bleu de Prusse, probablement sous forme de nanoparticules bien que cela

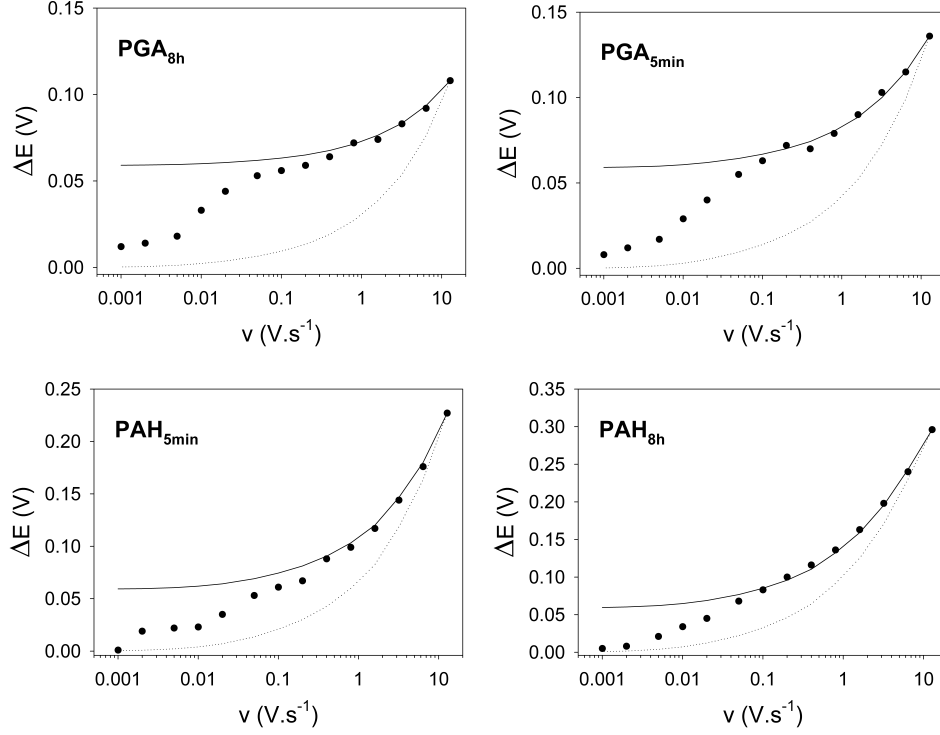


FIG. 3.13 – Relevé des écartements de pics ΔE correspondant aux voltampérogrammes dont sont issues les données de la figure 3.12. Les courbes sont des lois en $\Delta E = 59 \text{ mV} + 2r_1(i_{pa} + i_{pc})$ (trait plein) et $\Delta E = 2r_2(i_{pa} + i_{pc})$ (pointillés). Les paramètres r_1 et r_2 ont été fixés de manière à faire coïncider le point expérimental au point théorique à la vitesse de balayage la plus élevée. Les différentes valeurs de r_1 sont données dans le tableau récapitulatif 3.2.3, page 111.

n'ait pas été démontré, a pu être vérifiée par spectroscopie UV-visible. Le minéral est en effet caractérisé dans les domaines du visible et du proche infrarouge par une large bande d'absorbance centrée vers 720 nm , d'après la référence [144].

Il est à noter que, dans les conditions des expériences et d'après le diagramme de Pourbaix du fer, celui-ci se trouve en solution sous la forme de trihydroxyde de fer $\text{Fe}_{III}(\text{OH})_3$. Outre l'identification du bleu de Prusse, on peut observer sur la figure 3.14 que l'absorbance vers 720 nm est plus importante lorsque la proportion de PAH dans le film est plus grande. Ce fait indique que, sans surprise, la quantité de bleu de Prusse synthétisée et maintenue dans le film augmente avec la quantité de ferrocyanure confinée préalablement dans le film.

Les films obtenus après la synthèse de bleu de Prusse ont par ailleurs des propriétés mécaniques bien différentes. Alors que le film $(\text{PAH-PGA})_{10-}$

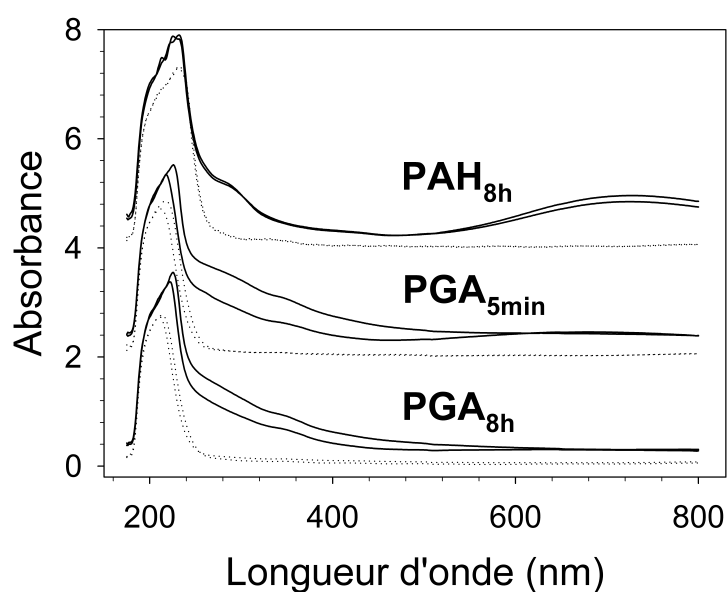


FIG. 3.14 – Spectres en transmission après confinement du ferrocyanure (pointillés), puis après synthèse de bleu de Prusse (trait plein). Les courbes correspondant aux films $(\text{PAH-PGA})_{10}\text{-PAH-PGA}_{5\text{min}}$ et $(\text{PAH-PGA})_{10}\text{-PAH}_{8\text{h}}$ ont été décalés respectivement de 2 et 4 unités d'absorbance, pour plus de lisibilité. La synthèse a été obtenue par la mise en contact avec une solution de nitrate de fer $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_3$ à 1 mM, et les mesures ont été effectuées après rinçage et séchage des films sous flux d'azote. Deux groupes d'échantillons distincts sont présentés, qui ont été préparés de manière quasi-identique (une étape de séchage intermédiaire en sus — après l'étape de confinement du ferrocyanure — pour l'un des groupes, que le second n'a pas subi).

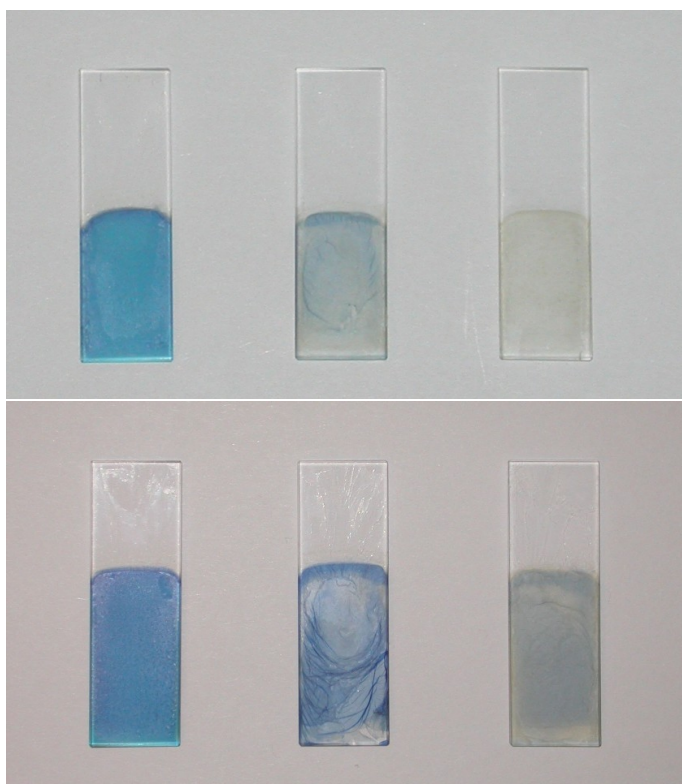


FIG. 3.15 – Photographies des six échantillons dont les spectres en transmission sont présentés à la figure 3.14, après synthèse du bleu de Prusse. *Sur chaque photo, de gauche à droite*, les films adsorbés sur la lame de quartz sont $(\text{PAH-PGA})_{10}\text{-PAH}_{8h}$, $(\text{PAH-PGA})_{10}\text{-PAH-PGA}_{5min}$ et $(\text{PAH-PGA})_{10}\text{-PAH-PGA}_{8h}$.

PAH_{8h} est d'aspect compact et rigide en fin d'expérience, les deux autres (PGA_{5min} et PGA_{8h}) montrent une forte tendance au décollement et à la déchirure lors de la manipulation de leur substrat de quartz. Il est à noter que les deux films dont la dernière couche est de PGA n'ont pas montré une telle fragilité avant l'étape de synthèse du bleu de Prusse. Il semble donc que la formation du minéral soit accompagnée d'une fragilisation de ces films, tandis qu'elle conduit à une stabilisation mécanique du revêtement PAH_{8h}.

La figure 3.15 permet de constater cette différence de tenue mécanique, ainsi que le contraste de coloration entre les différents films.

Conclusion

Les propriétés de concentration et de confinement du ferrocyanure qu'arborent les films (PAH-PGA)_n ont été caractérisées, et mises à profit pour l'obtention d'informations sur leur structure interne. Les principaux résultats et leurs interprétations sont résumés dans le tableau 3.2.3.

$\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$	PGA _{8h}	PGA _{5min}	PAH _{5min}	PAH _{8h}	Remarques
	— —	—	+	++	Classement conforté par $\Gamma_{V.C.}$ et $\Delta E^{\ominus'}$ (si effet Donnan)
$\Gamma_{V.C.}$ ($mol.m^{-2}$)	$0,8 - 1,2$ $\times 10^{-4}$	$2,5 - 3,1$ $\times 10^{-4}$	$4,5 - 6,5$ $\times 10^{-4}$	$1,30 - 1,56$ $\times 10^{-3}$	croît avec $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$
Γ_{UV-Vis} ($mol.m^{-2}$)	—	—	—	$1,4 (\pm 0,4)$ $\times 10^{-3}$	quantitativement en accord avec $\Gamma_{V.C.}$
$I_{ATR-FTIR}^{ferro}$ (cm^{-1})	6,2	—	8,0	10,9	croît avec $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$
$\Delta E^{\ominus'}$ (mV)	97 — 105	114 — 119	122 — 126	134 — 137	croît avec $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$ cohérent avec effet Donnan toujours positif
ΔE	$r_1 = 795 \Omega$	$r_1 = 510 \Omega$	$r_1 = 1505 \Omega$	$r_1 = 432 \Omega$	Pour v grande, loi en $\Delta E = 59 mV + r_1(i_{pa} + i_{pc})$
$i_{pa} = \alpha_1 v : \alpha_1 =$ $i_{pa} = \alpha_2 \sqrt{v} : \alpha_2 =$	$7,5 \times 10^{-5}$ $9,0 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-4}$ $2,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$ $1,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$ $1,8 \times 10^{-4}$	tendance à croître avec $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$ pour les deux paramètres
Bleu de Prusse	fragile	fragile	—	rigide	

TAB. 3.1 – Résumé des principaux résultats obtenus pour chaque film. Le rapport des charges extrinsèques du film $\frac{[PAH^+]}{[PGA^-]}$ et son lien avec les différentes propriétés des systèmes sont mis en valeur. $\Gamma_{V.C.}$ désigne la concentration de surface en ferrocyanure estimée par voltampérométrie cyclique (*cf.* figure 3.8, page 102). Γ_{UV-Vis} désigne la même grandeur, cette fois estimée par spectroscopie de transmission UV-Visible (*cf.* figure 3.9, page 103). $I_{ATR-FTIR}^{ferro}$ est le résultat de l'intégration de la bande d'absorbance attribuée au ferrocyanure, en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (*cf.* figure 3.10, page 104). α_1 et α_2 sont les paramètres utilisés pour la description des deux régimes du comportement du courant de pic i_{pa} en fonction de la vitesse de balayage v (*cf.* figure 3.12, page 106). α_1 est exprimé en $(A.s.V^{-1})$ et α_2 en $(A.s^{\frac{1}{2}}.V^{-\frac{1}{2}})$. ΔE est l'écartement des pics de voltampérométrie cyclique, étudié en fonction de la vitesse de balayage v , les valeurs r_1 données correspondant à l'ajustement de la loi en $\Delta E = 59 mV + r_1(i_{pa} + i_{pc})$ (*cf.* figure 3.13, page 107).

Le travail présenté a montré que la voltampérométrie cyclique permet l'investigation de la structure interne des films (PAH-PGA)_n. La quantité de ferrocyanure se concentrant spontanément dans le revêtement et le potentiel rédox apparent de la sonde dans cette configuration laissent à envisager une différence de potentiel entre le film et la solution due à un effet Donnan. Le comportement des courants maxima de pic en fonction de la vitesse de balayage a mis en évidence une limitation de la réaction d'oxydoréduction par la diffusion d'une au moins des espèces y participant. A faible vitesse, il a été observé que la plupart ou la totalité de la sonde électrochimique concentrée dans le film participe à la réaction d'oxydoréduction, ce malgré une épaisseur de l'ordre du micromètre et une concentration élevée de l'ordre de $1 \text{ mol}.\ell^{-1}$.

Les films modifiés lors de leur dernière étape de construction ont permis de montrer qu'il est possible d'avoir un contrôle fin sur leur structure interne, et notamment sur les rapports des charges extrinsèques. Ce contrôle a permis de moduler la capacité de concentration des anions du revêtement et de multiplier par 10 la concentration en ferrocyanure confiné, entre les deux cas extrêmes. Cela a été réalisé tout en conservant les conditions de pH, de force ionique et de température qui sont les paramètres habituels de contrôle des propriétés des films multicouches de polyélectrolytes. L'application de cette particularité à d'autres anions, comme des précurseurs de matériaux inorganiques (*cf.* section 3.3, page 113), pourrait permettre un contrôle fin de la structure des particules formées. Cette perspective trouve par ailleurs un écho dans la partie de ce travail concernant la synthèse de bleu de Prusse, obtenue par mise en contact de l'ion Fe^{3+} avec le ferrocyanure confiné dans les films. Selon la quantité de ferrocyanure disponible, la quantité de bleu de Prusse obtenue est très différente comme il est attendu. En outre, les propriétés mécaniques des films en sont bouleversées, certains étant fragilisés et d'autres au contraire densifiés, signe d'une structuration du matériau hybride radicalement différente.

3.3 Polycondensation de l'acide silicique

En science des matériaux, l'approche biomimétique est des plus attractives. Par exemple, il existe des êtres vivants à même de produire de la silice à partir de précurseurs glanés dans leur environnement marin.

Les diatomées sont une division d'algues monocellulaires représentées par 100 000 espèces à travers tous les milieux aquatiques du monde. Elles ont une taille comprise entre 1 et 500 μm , selon leur espèce et leur génération. Elles ont pour trait commun un squelette externe de silice, le frustule. Cette paroi, dont bien des étapes de la formation ne sont que partiellement — voire pas du tout — comprises, confère une importante rigidité mécanique. Les échanges avec le milieu extérieur sont permis par une structuration à différentes échelles de cet exosquelette. Les motifs formés sont probablement aussi nombreux que les espèces de diatomées, mais ils peuvent consister en des structures d'une symétrie remarquable telles que des fentes ou des pores, arrangés en véritables réseaux à deux dimensions et à plusieurs échelles de taille sur un même spécimen [145].

Un certain nombre d'applications directes des squelettes siliciques de ces algues est envisagé ou existe déjà, tels leurs usages comme microtamis, filtres, moules pour la formation de nanotubes de n'importe quel matériau déposable en couche mince sur la silice, ou encore masques pour la lithographie par insolation [145, 146]. Elles constituent également un modèle très riche à exploiter dans le cadre d'une approche biomimétique des matériaux composites macromolécules organiques / particules inorganiques. En effet, la fabrication industrielle de silice, et particulièrement de silice mésoporeuse, implique souvent des conditions « dures », comme des valeurs de pH extrêmes ou des températures élevées. A l'opposé, elle se déroule dans des conditions « douces » au sein des diatomées, et néanmoins en des temps caractéristiques relativement courts [147].

La formation de silice au sein des diatomées constitue par ailleurs un point de convergence entre microbiologie et physicochimie des matériaux. D'une part, l'approche biologique a permis de démontrer la présence de certaines protéines dans ces algues ainsi que leur rôle dans le processus de silicification [148]. L'importance de la présence d'histidine, de lysine ou d'arginine dans ces protéines a ensuite été mise en évidence [149, 150]. En utilisant une approche de type science des matériaux, plusieurs travaux ont alors prouvé la pertinence de la démarche biomimétique proposée. Ainsi, la caractérisation de mixtures d'acide silicique et de différentes espèces chimiques ont montré qu'un polymère dont l'unité répétitive comportait une fonction amine conduisait à l'accélération de la formation de particules de silice [151]. Il a en outre été observé que pour une espèce azotée donnée, la chaîne polymérique assurait

largement mieux cette fonction que le monomère correspondant [152, 150]. Le procédé consistant en la catalyse de la formation de nanoparticules de silice à l'aide de polyamines a été exploité dans la plupart des travaux référencés ci-dessus pour produire des gels composites.

Un article récent décrit la formation en deux étapes d'une membrane autosupportée à partir de la mixture d'une solution de monomères et d'une autre d'acide silicique. La première étape consiste en la polymérisation des monomères par rayonnement ultraviolet ; la seconde en la formation des particules de SiO_2 au sein de la matrice de macromolécules ainsi construite [153]. Le même procédé avait déjà été appliqué par les mêmes chercheurs pour la réalisation de membranes de polyacrylate et de zircone (ZrO_2) [154].

La construction de films nanocomposites à partir de polyélectrolytes et d'acide silicique a été abordée de deux manières différentes. La première a consisté à tirer profit de la capacité des films $(PGA-PAH)_n$ à concentrer des anions (décrite à la section 3.2, page 84). En mettant en contact un tel film avec une solution d'acide silicique, la formation de silice a pu être observée par spectroscopie infrarouge en mode ATR, comme le montre la figure 3.16. Les premières observations de la structure du film par microscopie optique ont indiqué la présence d'agrégats de silice dont les dimensions dans le plan parallèle au substrat étaient de l'ordre de la centaine de micromètres.

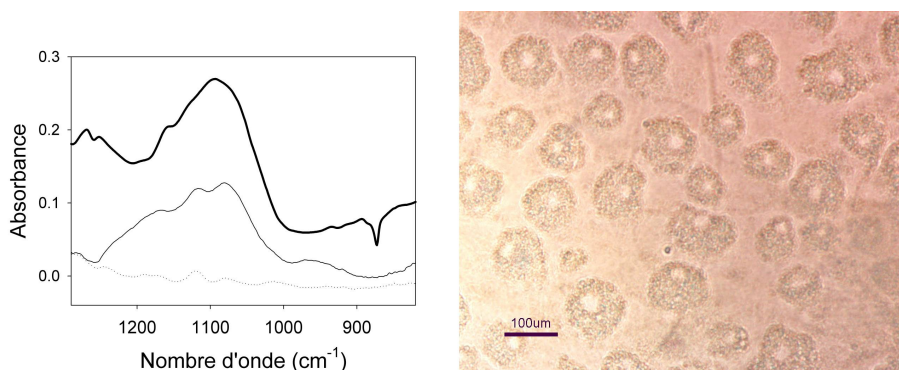


FIG. 3.16 – *A gauche* : spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode ATR sur un cristal de sélénure de zinc revêtu d'un film $(PGA-PAH)_6$ -PGA (courbe en pointillés), puis après mise en contact avec une solution d'acide silicique (courbe en trait plein fin). La courbe en trait plein épais correspond au spectre (décalé par souci de clarté) d'un cristal propre mis en contact avec une solution de particules de silice du commerce, et correspond à une expérience témoin.

A droite : image par microscopie optique du film composite obtenu.

La seconde approche est l'application de la méthode de dépôt LbL à une solution de polyamine et une autre d'acide silicique. Puisque des travaux

précédemment cités ont montré que la formation de silice était possible sur une monocouche de polyamine, il est envisageable que le processus puisse être répété sur plusieurs cycles. Cette hypothèse a pu être confirmée au cours de ce travail. Le dépôt se fait donc par une couche de polyélectrolyte recouvrant la silice formée, fournissant ainsi au film de nouveaux groupements amines autour desquels pourront se former de nouvelles particules à l'étape suivante, et ainsi de suite. La réaction de condensation à l'origine des particules de silice a donc lieu pendant le dépôt même, qui, lorsqu'elle est faite par nébulisation, prend quelques dizaines de secondes par cycle. C'est là l'explication du terme *reactive layer by layer deposition*. Ces travaux sont détaillés dans l'article suivant, et résumés en français ci-après.

En premier lieu, il a fallu vérifier les durées caractéristiques de condensation spontanée de l'acide silicique en solution, dans les conditions de travail prévues et à différentes concentrations. La formation de particules a été suivie par spectroscopie en transmission dans le domaine UV-visible, les particules de diamètre de plus en plus grand diffusant la lumière de manière plus importante. La formation du gel par l'adjonction de poly(allylamine hydrochlorée) (PAH)   une telle solution a été suivie par le même biais. Ces expériences préliminaires ont permis de fixer les conditions dans lesquelles il est possible de travailler avec une solution d'acide silicique sans condensation spontanée (détaillées dans l'article).

L'ellipsométrie a permis ensuite de mesurer l'épaisseur optique à sec des revêtements construits par nébulisation selon le schéma décrit plus haut. Ces mesures permettent de vérifier si de la matière est effectivement déposée à chaque étape, et si ces dépôts sont réguliers ou non. Les polyélectrolytes utilisés ont été la poly(allylamine hydrochlorée) (PAH), le poly(diallyl diméthylamine chloré) (PDADMAC), la poly(-L-lysine) (PLL) et le poly( thyl ne imine) (PEI). Plusieurs valeurs de concentration en acide silicique ont été explorées, et des expériences parallèles ont permis de s'assurer que les séchages successifs nécessaires à la mesure n'influaient que légèrement sur l'épaisseur du film, mesurée par ellipsométrie. Dans tous ces cas, il a bien été observé un incrément raisonnablement constant de l'épaisseur avec le nombre de dépôts. Le PEI est le polyélectrolyte ayant conduit au plus important incrément en épaisseur par cycle. La microscopie de force atomique a permis à la fois de vérifier que les films déposés recouvraient effectivement la surface, sans pores de taille importante, et de mesurer le diamètre apparent des particules formées, compris entre 50 et 300 nm.

Enfin, l'identification de la silice au sein des films formés a là aussi pu être réalisée à partir des données de spectroscopie infrarouge en mode ATR. On voit que la bande d'absorbance à 1115 cm⁻¹, assimilée à celle de particules de silice commerciales, se forme dès la première étape de mise en contact

du film avec la solution d'acide silicique. Les cycles suivants voient ensuite l'absorbance augmenter. Le décalage d'environ 30 cm^{-1} en nombre d'onde par rapport à l'expérience témoin peut être justifié par un environnement différent (solution dans un cas, matrice polymérique dans l'autre), ainsi que par l'importance, pour des particules de cette taille, de la contribution des liens $Si-O$ situés près de la surface.

Le mécanisme de polycondensation catalysant la formation de particules de silice en présence de polyamines n'est pas encore totalement élucidé. En effet, une discussion est entamée entre les différents auteurs sur ce point précis, et est abordée dans l'article présenté ci-après.

L'équipe de Livage [152, 150] suppose que la phase clef du mécanisme de la formation des particules, dans le cas des gels qu'elle étudie, est l'attraction électrostatique entre les molécules d'acide silicique partiellement dissociées et les sites chargés polycationiques. Des oligomères siliciques se formeraient alors ponctuellement autour de sites aminés et leur croissance par agglomération serait accélérée par l'approvisionnement en ions $Si(OH)_3O^-$, assuré par la proximité de toutes les autres charges de la chaîne. Pour le même genre de système, et dans le cadre d'un travail comparant l'efficacité d'un panel d'espèces chimiques dans la catalyse de la condensation de l'acide silicique, Mizutani *et al.* [151] proposent une autre explication. Selon eux, à l'origine de ce phénomène catalytique pourrait se trouver un arrangement particulier des sites aminés, présent uniquement en cas de forte densité de ces derniers, comme c'est le cas lorsqu'ils font partie d'une chaîne polymérique. Ces arrangements favoriseraient les transferts de proton depuis les sites $Si-OH$ et vers les sites $Si-O^-$, transferts importants dans la chaîne de réactions conduisant à la formation de silice. Enfin, Corriu *et al.* [155] ont proposé un mécanisme mettant en jeu un changement du nombre de coordination de l'atome de silicium, causé par la proximité d'une paire d'électrons non liante de l'atome d'azote du site aminé.

Pour cette dernière hypothèse, le travail effectué au cours de cette thèse et présenté dans l'article ci-après semble produire des résultats incompatibles. Il est en effet montré que la polycondensation de particules de silice pouvait être induite par le poly(diallyl diméthylamine chloré) (PDADMAC), polymère dont les atomes d'azote apparaissent sous forme d'amines quaternaires. Ce type de fonction amine ne laissant pas de doublet libre à l'atome d'azote, l'observation faite indique donc qu'un autre mécanisme que celui basé sur l'importance de la paire d'électrons non liante est mis en jeu, pour le système étudié ici.

Nanocomposite Silica / Polyamine films prepared by a reactive Layer-by-Layer deposition

Nicolas LAUGEL, Joseph HEMMERLÉ, Claudine PORCEL, Jean-Claude VOEGEL, Pierre SCHAAF, and Vincent BALL

Langmuir, 2007, Vol. 23, N° 7, Pages 3706 -3711

Pages 117-122 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://dx.doi.org/10.1021/la063052w>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

3.4 Dépôt réactif d'une polyamine et d'un précurseur de dioxyde de titane

Le travail présenté dans cette section correspond à l'application de la méthode décrite dans la section précédente pour la formation de films nanocomposites polymère-silice à un précurseur hydrosoluble du dioxyde de titane. L'intérêt de TiO_2 s'explique par ses nombreuses propriétés, notamment à l'état de particules. Les travaux correspondants sont présentés dans l'article qui suit.

Les particules de dioxyde de titane absorbent fortement les rayonnements ultraviolets. Ainsi, elles peuvent être utilisées dans la réalisation de filtres solaires comme dans l'exemple de la crème solaire. Une petite taille des particules permet d'éviter la diffusion de la lumière visible et donc l'aspect laiteux du revêtement. A l'opposé, des particules plus grandes constituent un pigment blanc largement utilisé dans des applications telles que les peintures ou les écrans de fumées utilisés voici quelques décennies. Déposé en film fin « plein », c'est-à-dire composé uniquement de dioxyde de titane, son indice de réfraction élevé (de 2,2 à 2,9 dans le visible, selon la structure cristallographique) lui confère un fort pouvoir réfléchissant.

Une seconde caractéristique intéressante du dioxyde de titane réside en ses propriétés semiconductrices. En effet, l'énergie requise pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction correspond à celle d'un photon dans la gamme de l'ultraviolet. Cette propriété, couplée au fait qu'il est possible d'obtenir des films de TiO_2 extrêmement poreux, en fait un composant de choix et largement adopté pour la réalisation de cellules photovoltaïques à colorant [156, 157].

Le dioxyde de titane présente également des propriétés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet, étant à même d'oxyder des molécules adsorbées ou proches de sa surface [158]. Cette propriété est mise à profit dans la réalisation de systèmes permettant la dégradation de composés chimiques polluants.

La surface de TiO_2 peut voir ses propriétés d'hydrophilie drastiquement modifiées selon son exposition à la lumière. Sous rayonnement ultraviolet, elle devient en effet superhydrophile, conduisant à un angle de contact nul. *A contrario*, si elle est protégée de l'exposition au rayonnement ultraviolet, la surface devient peu à peu plus hydrophobe. Un film contenant du dioxyde de titane peut donc par exemple être utilisé comme revêtement anti-buée, les gouttelettes de taille provoquant la diffusion de la lumière ne se formant plus à la surface, ou comme revêtement autonettoyant [159].

Une publication rapporte l'étude de l'adhésion et de la propagation cellu-

laire sur des surfaces, revêtues de films LbL composés de diverses particules inorganiques et d'un polyélectrolyte de charge opposée [160]. Elle a montré que le dioxyde de titane était particulièrement bien adapté à ce type d'application des matériaux composites.

Les différentes propriétés de TiO_2 dues à l'exposition au rayonnement ultraviolet sont liées à la configuration de ses bandes de valence et de conduction. Une approche récente d'extension des utilisations de ce matériau a consisté en son dopage par différentes impuretés, pouvant par exemple être induit par un choix judicieux de précurseur. Ainsi, il a été rapporté que TiO_2 dopé au carbone [161] ou à l'azote [162] présente des propriétés photocatalytiques similaires à celles d'un matériau non dopé, mais à des longueurs d'onde correspondant au spectre visible. Ce type d'approche est très prometteur pour l'ensemble des applications envisagées, puisqu'il permet de déplacer la gamme spectrale de photosensibilité de ces matériaux. Le rayonnement visible est en effet plus courant dans la vie quotidienne que l'ultraviolet, notamment dans la lumière solaire dont le maximum d'intensité se situe vers une longueur d'onde de 500 à 550 nm.

Présentation et résumé de l'article Le travail présenté dans cet article correspond à l'étude des films formés par dépôt réactif par nébulisation d'une polyamine et d'un précurseur de TiO_2 . Il est donc un parallèle de l'étude présentée à la section 3.3. La caractérisation structurelle des films va cependant plus loin. La motivation de ces efforts réside en la perspective de l'exploitation des propriétés du dioxyde de titane au sein de ces films dans de futurs travaux de notre laboratoire.

Le bis(ammoniumlactato) dihydroxyde de titane(IV) (désigné à partir d'ici par TiBisLac et dont la formule semi-développée est donnée dans le tableau 2.1.1, page 46) a été choisi comme précurseur car il a déjà été montré qu'il pouvait former un gel de dioxyde de titane en présence de silicatéines (protéines utilisées par les diatomées dans le processus de formation de silice à partir d'acide silicique) [163]. Par ailleurs, l'équipe australienne de Caruso a déjà montré que ce précurseur associé à divers polycations permettait par la technique LbL de former des films d'épaisseur croissante avec le nombre d'étapes de dépôt, à la fois sur des substrats plats et sur des colloïdes [164, 165].

La poly(éthylène imine) (PEI) est le polycation qui a été employé en association avec le TiBisLac dans la plupart des expériences menées, et en particulier dans l'ensemble de celles présentées dans l'article ci-après. De manière analogue à ce qui a été fait pour l'association de l'acide silicique et

de polyamines, l'ellipsométrie a été employée afin de vérifier la croissance des films étape après étape lors du dépôt. L'évolution de l'épaisseur optique du film s'est révélée linéairement croissante avec le nombre de dépôt dans tous les cas de figure étudiés. La concentration de la solution de TiBisLac a été le paramètre sondé. L'évolution de la pente de croissance du film formé en fonction de cette concentration s'est avérée être non monotone, présentant un maximum aux alentours de 5 *mM* en TiBisLac.

La microscopie de force atomique a permis de vérifier la continuité des films formés et l'absence de pores importants. Les mesures d'épaisseur effectuées par ellipsométrie en fixant l'indice de réfraction du film à 1,465 ont donné des résultats très proches de ceux issus des données AFM (après rayure de la surface à l'aide d'une aiguille, *cf.* section 2.7, page 2.7 — la valeur choisie de l'indice de réfraction est celle de films multicouches de polyelectrolytes « classiques »). Ceci montre que l'indice de réfraction choisi arbitrairement doit être très proche de l'indice effectif du film.

L'identification de TiO_2 au sein des films a pu être confortée par diffraction des électrons et diffraction des rayons X. La nature du minéral n'a pas pu être déterminée de manière certaine, mais ces résultats semblent pointer vers une structure cristallographique correspondant à la forme anatase. Les particules de dioxyde de titane formées ont pu être caractérisée par microscopie électronique à transmission. Leur distribution en taille montre une faible polydispersité, avec un diamètre de 4 à 5 *nm* pour plus de 75 % des particules prises en compte dans l'étude statistique des images obtenues.

La spectroscopie en transmission dans le domaine UV-visible a elle aussi confirmé la présence de dioxyde de titane au sein du film, puisque le rayonnement ultraviolet est absorbé par ce dernier. De plus, l'absorbance dans cette région augmente avec le nombre de dépôts. Pour un film d'environ 70 *nm* d'épaisseur, le rayonnement transmis est d'intensité cinq fois plus faible que le rayonnement incident. Ce résultat, ajouté au fait que l'absorbance est presque nulle aux longueurs d'onde correspondant au spectre visible, confirme le bon comportement en tant que filtre anti-UV du revêtement.

Des mesures d'angle de contact ont également permis de vérifier l'hydrophilie des films construits, après qu'ils ont été soumis à un rayonnement ultraviolet. Les angles mesurés pour des gouttes d'eau, inférieurs à 10 ° sans ces conditions et augmentant jusqu'à 40 ° après une période de 7 jours à l'abri de toute illumination, présentent un comportement typique des composites contenant du dioxyde de titane.

Enfin, il a été vérifié si le colorant Ru535 bis-TBA, couramment employé dans la réalisation de cellules photovoltaïques de type « *dye-sensitized solar cells* », était à même d'être adsorbé sur, voire absorbé par, le film. L'enjeu est de savoir si les films composites fabriqués pourront éventuellement être

utilisés pour ce genre de cellule par une simple séquence de mise en contact avec des solutions du colorant. La spectroscopie UV-visible a permis d'identifier le colorant, et de quantifier sa concentration de surface. Ce résultat peut s'exprimer sous la forme d'une aire de $0,35 \text{ nm}^2$ par molécule de colorant.

Nota bene : l'article suivant, soumis à publication au moment de la rédaction de ce document, possède son propre système de référencement bibliographique indépendant.

Reactive layer-by-layer deposition leading to a composite film containing polycations and TiO₂ nanoparticles with specific optical and wettability properties

Nicolas LAUGEL, Joseph HEMMERLÉ, Youri ARNTZ, Eric GONTHIER, Nadia LADHARI, Youssef HAIKEL, Jean-Claude VOEGEL, Pierre SCHAAF, Vincent BALL

Pages 127-134 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a permis l'étude de films multicouches de polyélectrolytes sous plusieurs angles. Une première partie du travail présenté est consacrée à la comparaison des interactions entre chaînes polyélectrolytiques de charge opposée dans la formation de complexes en solution d'une part, et de films multicouches adsorbés sur un substrat d'autre part. Un second volet concerne la caractérisation de la structure interne de films par voltampérométrie cyclique, ainsi que le contrôle de certaines propriétés par modification de la séquence de construction. Les deux parties suivantes sont consacrées à la caractérisation de films composites obtenus par dépôt réactif de polycations et de deux précurseurs d'oxydes différents, respectivement de silice et de dioxyde de titane.

Dans la première partie de cette thèse, une étude concernant les mécanismes qui rendent la formation des films multicouches de polyélectrolytes possible a été menée. La calorimétrie isotherme à titrage (en anglais *Isothermal Titration Calorimetry* — ITC) a permis de caractériser la formation de complexes à partir de deux polyélectrolytes de charge opposée. La technique, en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée lors du mélange des solutions, permet de quantifier la variation d'enthalpie ΔH correspondante. Plusieurs couples de macromolécules ont ainsi été suivis dans différentes conditions de température et de concentration en sel. En parallèle, la construction des films multicouches correspondants a été suivie par microgravimétrie à cristal de quartz (ou QCM, sigle de *Quartz Cristal Microbalance*). Cette méthode permet la mesure de la masse adsorbée sur le substrat à chaque étape de dépôt. Le régime de croissance, en particulier son caractère linéaire ou exponentiel, peut ainsi être décrit.

La variation d'enthalpie et le régime de croissance ont été présentés pour les couples formés de poly(acide-L-glutamique) et de poly(allylamine hydrochlorée) (PGA-PAH), de poly(styrène sulfonate) et de poly(diallyl diméthylamine chloré) (PSS-PDADMAC), d'acide hyaluronique et de poly(L-lysine) (HA-PLL) ainsi que pour les couples (PSS-PAH) et (HA-PAH). Leur compa-

raison a permis de mettre en évidence un lien entre les deux propriétés. Les systèmes conduisant à une variation d'enthalpie de complexation ΔH très exothermique forment des films dont la croissance est linéaire. Ces films sont connus pour être robustes et avoir le comportement mécanique d'un verre. L'observation d'interactions fortement attractives entre les sites de charge opposée est donc conforme à ce qui pouvait être prévu. A l'opposé, les systèmes dont les films croissent exponentiellement présentent une réaction de complexation endothermique. Des interactions faibles entre les chaînes correspondent bien au comportement de ce type de film, proche de celui d'un gel. Le fait que la formation des films soit possible dans ces conditions défavorables du point de vue enthalpique montre par ailleurs que le terme entropique est prépondérant dans le mécanisme d'adsorption couche par couche. Enfin, les systèmes dont la réaction de complexation présente un ΔH proche de zéro forment des films à croissance « faiblement exponentielle » : la quantité de masse adsorbée suit une loi exponentielle, mais atteint des valeurs modérées, comparativement aux films décrits ci-dessus.

Cette tendance, respectée pour tous les systèmes étudiés, suggère que la mesure de la variation d'enthalpie ΔH de complexation entre deux polyélectrolytes est un moyen efficace de prévoir le régime de croissance du film multicouche correspondant.

La seconde partie de cette thèse est consacrée à l'étude des interactions entre petits anions multivalents et films multicouches de polyélectrolyte à croissance exponentielle. Ces interactions jouent un rôle important dans des applications potentielles diverses, comme la réalisation de membranes filtrantes ou la biodétection. En l'occurrence, ce sont le ferrocyanure, électrochimiquement actif, et les films (PAH-PGA)₁₀, d'environ 1 μm d'épaisseur dans les conditions appliquées, qui ont été choisis.

Les propriétés électrochimiques du couple ferri/ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ont rendu possible la caractérisation du système par voltampérométrie cyclique. Cette technique permet de décrire la structure interne des films et notamment la manière dont les charges polyélectrolytiques sont compensées. L'existence d'une différence de potentiel entre le film et la solution a ainsi été reliée à un effet Donnan. Si cette description ne peut être définitivement entérinée, les résultats présentés suggèrent son bien-fondé.

Le système étudié conduit à l'accumulation du ferrocyanure dans le film ainsi qu'à son confinement après rinçage. Les valeurs de concentration au sein du film peuvent atteindre la mole par litre, ce qui représente trois ordres de grandeur de plus que la concentration de la solution d'où le ferrocyanure est tiré. Cette quantité est obtenue à la fois par des mesures de spectroscopie

UV-visible et de voltampérométrie cyclique. Il est par ailleurs montré que la majorité ou la totalité des molécules confinées dans un film d'un micromètre d'épaisseur peut participer à une réaction d'oxydoréduction dans un temps inférieur à dix minutes. Cette propriété offre des perspectives encourageantes pour la sensibilité de la détection électrochimique d'espèces en solution. Elle est également exploitée dans ce travail par la synthèse de bleu de Prusse au sein du film. Cette dernière s'obtient par la mise en contact du ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ avec l'ion ferrique Fe^{3+} . On observe que la quantité de bleu de Prusse est d'autant plus importante que la quantité de ferrocyanure présente dans le film est grande. Le film, servant de réacteur à la synthèse, voit ses propriétés optiques mais aussi mécaniques radicalement modifiées, selon la quantité de ferrocyanure confinée.

L'étude de ces interactions entre ferrocyanure et film multicouche a montré qu'il est possible de modifier la structure interne du revêtement en choisissant la nature polycationique ou polyanionique du dernier dépôt du cycle LbL, mais aussi la durée de la mise en contact correspondante. Ainsi la quantité de ferrocyanure confinée dans un film $(\text{PAH-PGA})_{10}$ préalablement plongé durant huit heures dans une solution de PAH (film noté PAH_{8h}) est dix fois supérieure à celle confinée dans l'extrême opposé, PGA_{8h} . Il est donc montré que la mise en contact d'un film relativement épais avec une des solutions ayant servi à sa construction permet un contrôle fin sur ses propriétés et sa structure interne.

La capacité des films à croissance exponentielle à condenser les anions a ensuite été exploitée pour la fabrication de films composites. Ces derniers sont constitués de la matrice polyélectrolytique du film et de particules de silice formées par condensation du précurseur anionique au sein du revêtement. Le même principe de condensation de l'acide silicique autour de polycations est connu pour être applicable en solution et est inspiré par la manière dont les diatomées synthétisent la silice dans la nature. Ce concept a été utilisé pour la synthèse de SiO_2 au cours même du cycle de dépôt LbL. Ainsi, par nébulisation alternée d'une solution polycationique et d'une solution d'acide silicique, la formation d'un film composite a été observée.

Ce « dépôt réactif » et la caractérisation des films formés ont représenté une troisième partie de ce travail de thèse. L'acide silicique a été associé à plusieurs polyamines : la PEI, la PAH et le PDADMAC. Les films sont d'épaisseur bien définie, déterminée par ellipsométrie. Leur croissance, linéaire, est comprise entre cinq et onze nanomètres par cycle de dépôt.

La présence de silice a pu être mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexions totales atténuées

(ATR-FTIR), montrant une bande d'absorbance très semblable à celle de nanoparticules de SiO_2 en solution. La microscopie de force atomique (AFM) a permis de vérifier l'homogénéité du revêtement. Elle a aussi indiqué une importante polydispersité en taille des particules formées, les parties « émergeant » du film présentant des diamètres de 50 à 300 *nm*.

Le mécanisme de la synthèse de silice est commenté. Il fait en effet l'objet d'une discussion dans la littérature, pour le cas de la catalyse en solution de la synthèse de SiO_2 en présence de polyamines. Certains résultats publiés suggèrent un mécanisme lié à la présence d'un doublet électronique non liant sur l'atome d'azote des sites aminés, qui conduirait au phénomène de catalyse observé. D'autres auteurs considèrent que l'origine de ce dernier consiste en la simple concentration de l'acide silicique autour des chaînes, conséquence des interactions électrostatiques. Il est montré ici que pour le cas du dépôt alterné, le phénomène catalytique est présent même dans le cas du PDAD-MAC, dont les amines quaternaires ne présentent pas de doublet non liant. Il semble donc que la catalyse de la synthèse de silice soit provoquée par l'augmentation locale de la concentration en précurseur autour des polycations.

Dans la dernière partie de ce travail, la dépôt réactif du polycation PEI et d'un précurseur du dioxyde de titane, le bis(ammoniumlactato)dihydroxyde de titane Ti_{IV} (noté TiBisLac), est étudié. Les films composites ainsi formés ont de nombreuses applications potentielles liées à la présence de TiO_2 , dont des revêtements antibuée, autonettoyants, antibactériens ou promouvant l'adhésion cellulaire. La photosensibilité du matériau, lui permet en outre d'entrer dans la conception de cellules photovoltaïques ou de constituer un filtre au rayonnement ultraviolet.

Les films construits ont été caractérisés par différentes méthodes. L'ellipsométrie a montré que leur croissance était linéaire avec le nombre de dépôts. L'incrément en épaisseur est de 3 à 7 *nm* par paire de couches dans les conditions appliquées. Il a été mis en évidence un maximum de cet incrément d'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de TiBisLac pour une valeur aux alentours de 5 *mM*.

La microscopie électronique en transmission a permis de caractériser les particules de dioxyde de titane formées, dont la dispersion en diamètre s'avère très faible et centrée autour de 4 à 5 nanomètres. La diffraction des rayons X a quant à elle suggéré la forme anatase de l'oxyde, sans pour autant permettre une conclusion définitive sur ce point. Des mesures d'angle de contact de l'eau sur le film composite ont été effectuées. L'hydrophilie est meilleure lorsque le revêtement a été soumis au rayonnement ultraviolet, tandis qu'une longue période en l'absence de toute illumination conduit à une surface plus

hydrophobe. Ce résultat démontre la photosensibilité du film. Il a également été vérifié par spectroscopie en transmission que le revêtement se comportait comme un filtre à rayonnement ultraviolet. Enfin, dans la perspective de la mise au point d'une cellule photovoltaïque, l'incorporation au sein du film du colorant Ru535 bis-TBA a été réalisée et quantifiée.

Nota bene : les articles insérés dans ce document ont chacun leur propre système de référencement bibliographique, indépendant de celui-ci.

Bibliographie

- [1] J. C. LOVE, L. A. ESTROFF, J. K. KRIEBEL, R. G. NUZZO et G. M. WHITESIDES : Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev*, 105:1103, 2005.
- [2] R. K. ILER : Multilayers of colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci*, 21(569-594):14, 1966.
- [3] P. FROMHERZ : Assembling proteins at lipid monolayers. *Electron Microscopy at Molecular Dimensions*, pages 338–349, 1980.
- [4] C. G. GOLANDER, H. ARWIN, J. C. ERIKSSON, I. LUNDSTROM et R. LARSSON : Heparin surface film formation through adsorption of colloidal particles studied by ellipsometry and scanning electron microscopy. *Colloids and Surfaces*, 5(1-16):14, 1982.
- [5] G. GAINES JR : Deposition of colloidal particles in monolayers and multilayers. *Thin Solid Films*, 99(1):243–248, 1983.
- [6] G. DECHER et J. D. HONG : Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 46(7), 1991.
- [7] G. DECHER et J. D. HONG : Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. II : Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. *(An) International journal of physical chemistry*, 95(11):1430–1434, 1991.
- [8] G. DECHER, J. D. HONG et J. SCHMITT : Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III : Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin solid films*, 210(1-2):831–835, 1992.
- [9] G. DECHER et J. SCHMITT : Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes. *Progr. Colloid Polym. Sci*, 89:160–164, 1992.
- [10] Y. LVOV, G. DECHER et H. MOEHWALD : Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly (vinyl sulfate) and poly (allylamine). *Langmuir*, 9(2):481–486, 1993.
- [11] N. A. KOTOV, S. MAGONOV et E. TROPSHA : Layer-by-layer self-assembly of aluminosilicate-polyelectrolyte composites : Mechanism of deposition, crack resistance, and perspectives for novel membrane materials. *Chemistry of Materials*, 10(3):886–895, 1998.
- [12] F. CARUSO, R. A. CARUSO et H. MOEHWALD : Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 282(5391):1111–1114, 1998.

-
- [13] P. L. HE, N. F. HU et J. F. RUSLING : Driving forces for layer-by-layer self-assembly of films of SiO₂ nanoparticles and heme proteins. *Langmuir*, 20(3):722–729, 2004.
 - [14] Y. LVOV, G. DECHER et G. SUKHORUKOV : Assembly of thin films by means of successive deposition of alternate layers of DNA and poly (allylamine). *Macromolecules*, 26(20):5396–5399, 1993.
 - [15] M. MICHEL, Y. ARNTZ, G. FLEITH, J. TOQUANT, Y. HAIKEL, J. C. VOEGEL, P. SCHAAF et V. BALL : Layer-by-layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded liposomes : Immobilized submicronic reactors for mineralization. *Langmuir*, 22(5):2358–2364, 2006.
 - [16] A. A. MAMEDOV et N. A. KOTOV : Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles. *Langmuir*, 16(13):5530–5533, 2000.
 - [17] S. S. ONO et G. DECHER : Preparation of ultrathin self-standing polyelectrolyte multilayer membranes at physiological conditions using pH-responsive film segments as sacrificial layers. *Nano Letters*, 6(4):592–598, 2006.
 - [18] C. S. PEYRATOUT et L. DÄDHNE : Tailor-made polyelectrolyte microcapsules : from multilayers to smart containers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43:3762–3783, 2004.
 - [19] D. G. SHCHUKIN et G. B. SUKHORUKOV : Nanoparticle synthesis in engineered organic nanoscale reactors. *Advanced Materials*, 16(8):671–682, 2004.
 - [20] A. A. ANTIPOV et G. B. SUKHORUKOV : Polyelectrolyte multilayer capsules as vehicles with tunable permeability. *Adv Colloid Interface Sci*, 111(1-2):49–61, 2004.
 - [21] A. S. ANGELATOS, K. KATAGIRI et F. CARUSO : Bioinspired colloidal systems via layer-by-layer assembly. *Soft Matter*, 2:18–23, 2006.
 - [22] B. G. DE GEEST, N. N. SANDERS, G. B. SUKHORUKOV, J. DEMEESTER et S. C. DE SMEDT : Release mechanisms for polyelectrolyte capsules. *Chemical Society Reviews*, 36(4):636–649, 2007.
 - [23] P. A. CHIARELLI, M. S. JOHAL, J. L. CASSON, J. B. ROBERTS, J. M. ROBINSON et H. L. WANG : Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films Using Spin-Assembly. *Advanced Materials*, 13(15):1167, 2001.
 - [24] S. S. LEE, J. D. HONG, C. H. KIM, K. KIM, J. P. KOO et K. B. LEE : Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of ionene-type polyelectrolytes based on the spin-coating method. *Macromolecules*, 34(16):5358–5360, 2001.
 - [25] T. F. GUO, S. C. CHANG, S. PYO et Y. YANG : Vertically integrated electronic circuits via a combination of self-assembled polyelectrolytes, ink-jet printing, and electroless metal plating processes. *Langmuir*, 18(21):8142–8147, 2002.
 - [26] J. B. SCHLENOFF, S. T. DUBAS et T. FARHAT : Sprayed polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(26):9968–9969, 2000.
 - [27] A. IZQUIERDO, S. S. ONO, J. C. VOEGEL, P. SCHAAFF et G. DECHER : Dipping versus spraying : Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. *Langmuir*, 21(16):7558–7567, 2005.
 - [28] W. B. STOCKTON et M. F. RUBNER : Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*, 30(9):2717–2725, 1997.
 - [29] S. L. CLARK et P. T. HAMMOND : The role of secondary interactions in selective electrostatic multilayer deposition. *Langmuir*, 16(26):10206–10214, 2000.

-
- [30] S. A. SUKHISHVILI et S. GRANICK : Layered, erasable, ultrathin polymer films. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(39):9550–9551, 2000.
 - [31] Y. SHIMAZAKI, M. MITSUISHI, S. ITO et M. YAMAMOTO : Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction. *Langmuir*, 13(6):1385–1387, 1997.
 - [32] Ping HE, T. TAKAHASHI, T. HOSHI, J. I. ANZAI, Y. SUZUKI et T. OSA : Preparation of enzyme multilayers on electrode surface by use of avidin and biotin-labeled enzyme for biosensor applications. *Materials science and engineering. C, Biomimetic materials, sensors and systems*, 2(1-2):103–106, 1994.
 - [33] K. SPAETH, A. BRECHT et G. GAUGLITZ : Studies on the Biotin-Avidin Multilayer Adsorption by Spectroscopic Ellipsometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196(2):128–135, 1997.
 - [34] T. CASSIER, K. LOWACK et G. DECHER : Layer-by-layer assembled protein/polymer hybrid films : nanoconstruction via specific recognition. *Supramolecular Science*, 5(3-4):309–315, 1998.
 - [35] P. SCHULTZ, D. VAUTIER, L. RICHERT, N. JESSEL, Y. HAIKEL, P. SCHAAF, J. C. VOEGEL, J. OGIER et C. DEBRY : Polyelectrolyte multilayers functionalized by a synthetic analogue of an anti-inflammatory peptide, alpha-MSH, for coating a tracheal prosthesis. *Biomaterials*, 26(15):2621–2630, 2005.
 - [36] C. CORTEZ, E. TOMASKOVIC-CROOK, A. P. R. JOHNSTON, B. RADT, S. H. CODY, A. M. SCOTT, E. C. NICE, J. K. HEATH et F. CARUSO : Targeting and uptake of multilayered particles to colorectal cancer cells. *Advanced Materials*, 18(15):1998–+, 2006.
 - [37] F. BOULMEDAIS, C. S. TANG, B. KELLER et J. VOROS : Controlled electrodisolution of polyelectrolyte multilayers : A platform technology towards the surface-initiated delivery of drugs. *Advanced Functional Materials*, 16(1):63–70, 2006.
 - [38] G. LADAM, P. SCHAAD, J. C. VOEGEL, P. SCHAAF, G. DECHER et F. CUISINIER : In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(3):1249–1255, 2000.
 - [39] T. R. FARHAT et J. B. SCHLENOFF : Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 17(4):1184–1192, 2001.
 - [40] J. B. SCHLENOFF et S. T. DUBAS : Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth : Charge overcompensation and distribution. *Macromolecules*, 34(3):592–598, 2001.
 - [41] U. VOIGT, W. JAEGER, G. H. FINDENEGG et R. KLITZING : Charge effects on the formation of multilayers containing strong polyelectrolytes. *Journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces, and biophysical chemistry*, 107(22):5273–5280, 2003.
 - [42] D. YOO, S. S. SHIRATORI et M. F. RUBNER : Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, 31(13):4309–4318, 1998.
 - [43] R. STEITZ, W. JAEGER et R. von KLITZING : Influence of charge density and ionic strength on the multilayer formation of strong polyelectrolytes. *Langmuir*, 17(15):4471–4474, 2001.
 - [44] S. S. SHIRATORI et M. F. RUBNER : pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, 33(11):4213–4219, 2000.

-
- [45] M. SALOMAKI, P. TERVASKI, S. AREVA et J. KANKARE : The Hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 20(9):3679–3683, 2004.
 - [46] M. SALOMAKI, I. A. VINOKUROV et J. KANKARE : Effect of temperature on the buildup of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 21(24):11232–11240, 2005.
 - [47] R. A. MCALONEY, M. SINYOR, V. DUDNIK et M. C. GOH : Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology. *Langmuir*, 17(21):6655–6663, 2001.
 - [48] D. L. ELBERT, C. B. HERBERT et J. A. HUBBELL : Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces. *Langmuir*, 15(16):5355–5362, 1999.
 - [49] T. J. HALTHUR et U. M. ELOFSSON : Multilayers of charged polypeptides as studied by in situ ellipsometry and quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir*, 20(5):1739–1745, 2004.
 - [50] A. KULCSAR, P. LAVALLE, J. C. VOEGEL, P. SCHAAF et P. KEKICHEFF : Interactions between two polyelectrolyte multilayers investigated by the surface force apparatus. *Langmuir*, 20(2):282–286, 2004.
 - [51] A. KULCSAR, J. C. VOEGEL, P. SCHAAF et P. KEKICHEFF : Glassy state of polystyrene sulfonate/polyallylamine polyelectrolyte multilayers revealed by the surface force apparatus. *Langmuir*, 21(4):1166–1170, 2005.
 - [52] G. DECHER : Fuzzy nanoassemblies : Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277(5330):1232–1237, 1997.
 - [53] C. PICART, J. MUTTERER, L. RICHERT, Y. LUO, G. D. PRESTWICH, P. SCHAAF, J. C. VOEGEL et P. LAVALLE : Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(20):12531–12535, 2002.
 - [54] C. PORCEL, P. LAVALLE, V. BALL, G. DECHER, B. SENER, J. C. VOEGEL et P. SCHAAF : From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 22(9):4376–4383, 2006.
 - [55] E. HUBSCH, V. BALL, B. SENER, G. DECHER, J. C. VOEGEL et P. SCHAAF : Controlling the growth regime of polyelectrolyte multilayer films : Changing from exponential to linear growth by adjusting the composition of polyelectrolyte mixtures. *Langmuir*, 20(5):1980–1985, 2004.
 - [56] D. LAURENT et J. B. SCHLENOFF : Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes. *Langmuir*, 13(6):1552–1557, 1997.
 - [57] J. B. SCHLENOFF, D. LAURENT, H. LY et J. STEPP : Redox-active polyelectrolyte multilayers. *Advanced Materials*, 10(4):347–349, 1998.
 - [58] N. S. ZACHARIA, D. M. DELONGCHAMP, M. MODESTINO et P. T. HAMMOND : Controlling diffusion and exchange in layer-by-layer assemblies. *Macromolecules*, 40(5):1598–1603, 2007.
 - [59] M. A. HEMPENIUS, M. PETER, N. S. ROBINS, E. S. KOOLJ et G. J. VANCISO : Water-soluble poly(ferrocenylsilanes) for supramolecular assemblies by layer-by-layer deposition. *Langmuir*, 18(20):7629–7634, 2002.
 - [60] H. Y. MA, N. F. HU et J. F. RUSLING : Electroactive myoglobin films grown layer-by-layer with poly(styrenesulfonate) on pyrolytic graphite electrodes. *Langmuir*, 16(11):4969–4975, 2000.

-
- [61] S. Q. LIU, D. G. KURTH, H. MOHWALD et D. VOLKMER : A thin-film electrochromic device based on a polyoxometalate cluster. *Advanced Materials*, 14(3):225–+, 2002.
 - [62] G. G. GAO, L. XU, W. J. WANG, W. J. AN, Y. F. QIU, Z. Q. WANG et E. B. WANG : Electrochromic multilayer films of tunable color by combination of copper or iron complex and monolacunary Dawson-type polyoxometalate. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(18):8948–8953, 2005.
 - [63] A. H. LIU, Y. KASHIWAGI et J. ANZAI : Polyelectrolyte multilayer films containing ferrocene : Effects of polyelectrolyte type and ferrocene contents in the film on the redox properties. *Electroanalysis*, 15(13):1139–1142, 2003.
 - [64] A. H. LIU et J. ANZAI : Ferrocene-containing polyelectrolyte multilayer films : Effects of electrochemically inactive surface layers on the redox properties. *Langmuir*, 19(9):4043–4046, 2003.
 - [65] J. HODAK, R. ETCHENIQUE, E. J. CALVO, K. SINGHAL et P. N. BARTLETT : Layer-by-layer self-assembly of glucose oxidase with a poly(allylamine)ferrocene redox mediator. *Langmuir*, 13(10):2708–2716, 1997.
 - [66] J. Q. SUN, E. C. HAO, Y. P. SUN, X. ZHANG, B. YANG, S. ZOU, J. C. SHEN et S. B. WANG : Multilayer assemblies of colloidal ZnS doped with silver and polyelectrolytes based on electrostatic interaction. *Thin Solid Films*, 329:528–531, 1998.
 - [67] E. S. FORZANI, M. OTERO, M. A. PEREZ, M. L. TEIJELO et E. J. CALVO : The structure of layer-by-layer self-assembled glucose oxidase and Os(Bpy)₂CIPyCH₂NH-Poly(allylamine) multilayers : Ellipsometric and quartz crystal microbalance studies. *Langmuir*, 18(10):4020–4029, 2002.
 - [68] E. J. CALVO et A. WOLOSIOUK : Donnan permselectivity in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte thin films. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28):8490–8497, 2002.
 - [69] H. Y. LU et N. F. HU : Loading behavior of chitosan/hyaluronic acid(n) layer-by-layer assembly films toward myoglobin : An electrochemical study. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(47):23710–23718, 2006.
 - [70] D. S. KOKTYSH, X. R. LIANG, B. G. YUN, I. PASTORIZA-SANTOS, R. L. MATTS, M. GIERSIG, C. SERRA-RODRIGUEZ, L. M. LIZ-MARZAN et N. A. KOTOV : Biomaterials by design : Layer-by-layer assembled ion-selective and biocompatible films of TiO₂ nanoshells for neurochemical monitoring. *Advanced Functional Materials*, 12(4):255–265, 2002.
 - [71] H. H. RMAILE, T. R. FARHAT et J. B. SCHLENOFF : H-P-gated permeability of variably charged species through polyelectrolyte multilayer membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(51):14401–14406, 2003.
 - [72] X. Y. LIU et M. L. BRUENING : Size-selective transport of uncharged solutes through multilayer polyelectrolyte membranes. *Chemistry of Materials*, 16(2):351–357, 2004.
 - [73] E. HUBSCH, G. FLEITH, J. FATISSON, P. LABBE, J. C. VOEGEL, P. SCHAAF et V. BALL : Multivalent ion/polyelectrolyte exchange processes in exponentially growing multilayers. *Langmuir*, 21(8):3664–3669, 2005.
 - [74] T. NOGUCHI et J. ANZAI : Redox properties of the ferricyanide ion on electrodes coated with layer-by-layer thin films composed of polysaccharide and poly(allylamine). *Langmuir*, 22(6):2870–2875, 2006.
 - [75] R. TAKITA, K. YOSHIDA et J. ANZAI : Redox properties of ferricyanide ion on layer-by-layer deposited poly(glutamic acid) film-coated electrodes and its use for

-
- electrocatalytic sensing of ascorbic acid. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 121(1): 54–60, 2007.
- [76] R. TAKITA, Y. OKAMURA, Y. ENDO et J. ANZAI : Redox properties of ferricyanide ion on layer-by-layer thin film-coated gold electrodes ; Effects of type of polycationic components in the film. *Electroanalysis*, 18(16):1627–1630, 2006.
 - [77] B. Z. WANG et J. ANZAI : Redox reactions of ferricyanide ions in layer-by-layer deposited polysaccharide films : A significant effect of the type of polycation in the films. *Langmuir*, 23(13):7378–7384, 2007.
 - [78] B. Z. WANG, T. NOGUCHI et J. ANZAI : Layer-by-layer thin film-coated electrodes for electrocatalytic determination of ascorbic acid. *Talanta*, 72(2):415–418, 2007.
 - [79] I. M. WEIDINGER, D. H. MURGIDA, W. F. DONG, H. MOHWALD et P. HILDEBRANDT : Redox processes of cytochrome c immobilized on solid supported polyelectrolyte multilayers. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(1):522–529, 2006.
 - [80] D. S. SALLOUM et J. B. SCHLENOFF : Protein adsorption modalities on polyelectrolyte multilayers. *Biomacromolecules*, 5(3):1089–1096, 2004.
 - [81] Y. LIU, H. J. LU, W. ZHONG, P. Y. SONG, J. L. KONG, P. Y. YANG, H. H. GIRAULT et B. H. LIU : Multi layer-assembled microchip for enzyme immobilization as reactor toward low-level protein identification. *Analytical Chemistry*, 78(3):801–808, 2006.
 - [82] J. H. DAI, D. M. SULLIVAN et M. L. BRUENING : Ultrathin, layered polyamide and polyimide coatings on aluminum. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(10):3528–3535, 2000.
 - [83] Z. L. CHENG, L. CHENG, S. J. DONG et X. R. YANG : Formation and characterization of heteropolyacid/polycation multilayer films on gold electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5):E227–E232, 2001.
 - [84] M. F. DURSTOCK et M. F. RUBNER : Dielectric properties of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 17(25):7865–7872, 2001.
 - [85] D. M. DELONGCHAMP et P. T. HAMMOND : Fast ion conduction in layer-by-layer polymer films. *Chemistry of Materials*, 15(5):1165–1173, 2003.
 - [86] H. Y. LU et N. F. HU : Comparative permeation study of different types of myoglobin layer-by-layer films and the effect of film permeability on their electrochemistry and electrocatalysis. *Electroanalysis*, 18(15):1511–1522, 2006.
 - [87] M. E. TAGLIAZUCCHI et E. J. CALVO : Surface charge effects on the redox switching of LbL self-assembled redox polyelectrolyte multilayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(2):249–259, 2007.
 - [88] A. POGHOSSIAN, M. H. ABOUZAR, F. AMBERGER, D. MAYER, Y. HAN, S. INGBRANDT, A. OFFENHAUSSER et M. J. SCHONING : Field-effect sensors with charged macromolecules : Characterisation by capacitance-voltage, constant-capacitance, impedance spectroscopy and atomic-force microscopy methods. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(9-10):2100–2107, 2007.
 - [89] Hubert H. GIRAULT : *Electrochimie physique et analytique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.
 - [90] S. V. P. BARREIRA, V. GARCIA-MORALES, C. M. PEREIRA, J. A. MANZANARES et F. SILVA : Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(46):17973–17982, 2004.

-
- [91] T. H. SILVA, V. GARCIA-MORALES, C. MOURA, J. A. MANZANARES et F. SILVA : Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified gold electrodes : Influence of supporting electrolyte and temperature. *Langmuir*, 21(16): 7461–7467, 2005.
 - [92] M. CHIREA, V. GARCIA-MORALES, J. A. MANZANARES, C. PEREIRA, R. GULABOSKI et F. SILVA : Electrochemical characterization of polyelectrolyte/gold nanoparticle multilayers self-assembled on gold electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(46):21808–21817, 2005.
 - [93] T. R. FARHAT et J. B. SCHLENOFF : Doping-controlled ion diffusion in polyelectrolyte multilayers : Mass transport in reluctant exchangers. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15):4627–4636, 2003.
 - [94] E. S. FORZANI, M. A. PEREZ, M. L. TEIJELO et E. J. CALVO : Redox driven swelling of layer-by-layer enzyme-polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 18(25):9867–9873, 2002.
 - [95] J. B. SCHLENOFF, H. LY et M. LI : Charge and mass balance in polyelectrolyte multilayers. *Journal of the American Chemical Society*, 120(30):7626–7634, 1998.
 - [96] M. A. BRUSATORI et P. R. VAN TASSEL : Biosensing under an applied voltage using optical waveguide lightmode spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(10): 1269–1277, 2003.
 - [97] Y. Z. XU et R. E. LEBRUN : Comparison of nanofiltration properties of two membranes using electrolyte and non-electrolyte solutes. *Desalination*, 122(1):95–105, 1999.
 - [98] J. J. HARRIS, J. L. STAIR et M. L. BRUENING : Layered polyelectrolyte films as selective, ultrathin barriers for anion transport. *Chemistry of Materials*, 12(7):1941–1946, 2000.
 - [99] S. U. HONG, M. D. MILLER et M. L. BRUENING : Removal of dyes, sugars, and amino acids from NaCl solutions using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(18):6284–6288, 2006.
 - [100] M. K. PARK, S. X. DENG et R. C. ADVINCULA : pH-sensitive bipolar ion-permeable ultrathin films. *Journal of the American Chemical Society*, 126(42): 13723–13731, 2004.
 - [101] T. HOSHI, H. SAIKI et J. I. ANZAI : Preparation of spatially ordered multilayer thin films of antibody and their binding properties. *Biosensors and Bioelectronics*, 15(11-12):623–628, 2000.
 - [102] X. Q. CUI, R. J. PEI, X. Z. WANG, F. YANG, Y. MA, S. J. DONG et X. R. YANG : Layer-by-layer assembly of multilayer films composed of avidin and biotin-labeled antibody for immunosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(1):59–67, 2003.
 - [103] B. Q. WANG et J. F. RUSLING : Voltammetric sensor for chemical toxicity using [Ru(bpy)(2)poly(4-vinylpyridine)(10)Cl](+) as catalyst in ultrathin films. DNA damage from methylating agents and an enzyme-generated epoxide. *Analytical Chemistry*, 75(16):4229–4235, 2003.
 - [104] L. DENNANY, R. J. FORSTER, B. WHITE, M. SMYTH et J. F. RUSLING : Direct electrochemiluminescence detection of oxidized DNA in ultrathin films containing [Os(bpy)(2)(PVP)(10)](2+). *Journal of the American Chemical Society*, 126(28): 8835–8841, 2004.

-
- [105] A. MUGWERU, B. Q. WANG et J. RUSLING : Voltammetric sensor for oxidized DNA using ultrathin films of osmium and ruthenium metallopolymers. *Analytical Chemistry*, 76(18):5557–5563, 2004.
 - [106] Y. LVOV, K. ARIGA, I. ICHINOSE et T. KUNITAKE : Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 117(22):6117–6123, 1995.
 - [107] F. MIZUTANI, Y. SATO, S. YABUKI et Y. HIRATA : Enzyme Ultra-thin Layer Electrode Prepared by the Co-adsorption of Poly-L-lysine and Glucose Oxidase onto a Mercaptopropionic Acid-Modified Gold Surface. *Chemistry Letters*, 25(4):251, 1996.
 - [108] S. F. HOU, H. Q. FANG et H. Y. CHEN : An amperometric enzyme electrode for glucose using immobilized glucose oxidase in a ferrocene attached poly(4-vinylpyridine) multilayer film. *Analytical Letters*, 30(9):1631–1641, 1997.
 - [109] N. F. FERREYRA, L. COCHE-GUERENTE, P. LABBE, E. J. CALVO et V. M. SOLIS : Electrochemical behavior of nitrate reductase immobilized in self-assembled structures with redox polyviologen. *Langmuir*, 19(9):3864–3874, 2003.
 - [110] L. COCHE-GUERENTE, J. DESBRIERES, J. FATISSON, P. LABBE, M. C. RODRIGUEZ et G. RIVAS : Physicochemical characterization of the layer-by-layer self-assembly of polyphenol oxidase and chitosan on glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 50(14):2865–2877, 2005.
 - [111] R. A. VAIA et E. P. GIANNELIS : Polymer nanocomposites : status and opportunities. *MRS Bulletin*, 2001, 2001.
 - [112] H. SHOKROLLAHI et K. JANGHORBAN : Soft magnetic composite materials (SMCs). *Journal of Materials Processing Technology*, 189(1-3):1–12, 2007.
 - [113] S. GROSS, D. CAMOZZO, V. DI NOTO, L. ARMELAO et E. TONDELLO : PMMA : A key macromolecular component for dielectric low-kappa hybrid inorganic-organic polymer films. *European Polymer Journal*, 43(3):673–696, 2007.
 - [114] T. S. CHUNG, L. Y. JIANG, Y. LI et S. KULPRATHIPANJA : Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32(4):483–507, 2007.
 - [115] H. L. CONG, M. RADOSZ, B. F. TOWLER et Y. Q. SHEN : Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology*, 55(3):281–291, 2007.
 - [116] Y. UMEMURA, E. SHINOHARA, A. KOURA, T. NISHIOKA et T. SASAKI : Photocatalytic decomposition of an alkylammonium cation in a Langmuir-Blodgett film of a titania nanosheet. *Langmuir*, 22(8):3870–3877, 2006.
 - [117] C. MOUSTY : Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes - new trends. *Applied Clay Science*, 27(3-4):159–177, 2004.
 - [118] T. NAKANISHI, B. OHTANI, K. SHIMAZU et K. UOSAKI : Layer-by-layer self-assembly of composite films of CdS nanoparticle and alkanedithiol on gold : an X-ray photoelectron spectroscopic characterization. *Chemical Physics Letters*, 278(4-6):233–237, 1997.
 - [119] K. ARIGA, Y. LVOV, I. ICHINOSE et T. KUNITAKE : Ultrathin films of inorganic materials (SiO₂ nanoparticle, montmorillonite microplate, and molybdenum oxide) prepared by alternate layer-by-layer assembly with organic polyions. *Applied Clay Science*, 15(1-2):137–152, 1999.

-
- [120] T. CASSAGNEAU, J. H. FENDLER et T. E. MALLOUK : Optical and electrical characterizations of ultrathin films self-assembled from 11-aminoundecanoic acid capped TiO₂ nanoparticles and polyallylamine hydrochloride. *Langmuir*, 16(1):241–246, 2000.
 - [121] I. MORIGUCHI et J. H. FENDLER : Characterization and electrochromic properties of ultrathin films self-assembled from poly(diallyldimethylammonium) chloride and sodium decatungstate. *Chemistry of Materials*, 10(8):2205–2211, 1998.
 - [122] Y. J. LIU, Y. X. WANG et R. O. CLAUS : Layer-by-layer ionic self-assembly of Au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity. *Chemical Physics Letters*, 298(4-6):315–319, 1998.
 - [123] R. M. JISR, H. H. RMAILE et J. B. SCHLENOFF : Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(5):782–785, 2005.
 - [124] X. T. ZHANG, O. SATO, M. TAGUCHI, Y. EINAGA, T. MURAKAMI et A. FUJISHIMA : Self-cleaning particle coating with antireflection properties. *Chemistry of Materials*, 17(3):696–700, 2005.
 - [125] D. S. KOMMIREDDY, S. M. SRIRAM, Y. M. LVOV et D.K. MILLS : Stem cell attachment to layer-by-layer assembled TiO₂ nanoparticle thin films. *Biomaterials*, 27(24):4296–4303, 2006.
 - [126] S. MARKUTSYA, C. Y. JIANG, Y. PIKUS et V. V. TSUKRUK : Freely suspended layer-by-layer nanomembranes : Testing micromechanical properties. *Advanced Functional Materials*, 15(5):771–780, 2005.
 - [127] Z. Y. TANG, N. A. KOTOV, S. MAGONOV et B. OZTURK : Nanostructured artificial nacre. *Nature Materials*, 2(6):413–U8, 2003.
 - [128] C. C. BURON, C. FILIĆ, F. MEMBREY, H. PERROT et A. FOISSY : Mass and charge balance in self-assembled multilayer films on gold. Measurements with optical reflectometry and quartz crystal microbalance. *Journal of Colloid And Interface Science*, 296(2):409–418, 2006.
 - [129] Allen J. BARD et Larry R. FAULKNER : *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, 2^e édition, 2001.
 - [130] Y. M. LVOV, Z. Q. LU, J. B. SCHENKMAN, X. L. ZU et J. F. RUSLING : Direct electrochemistry of myoglobin and cytochrome p450(cam) in alternate layer-by-layer films with DNA and other polyions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(17):4073–4080, 1998.
 - [131] C. MOKRANI, J. FATISSON, L. GUERENTE et P. LABBE : Structural characterization of (3-mercaptopropyl)sulfonate monolayer on gold surfaces. *Langmuir*, 21(10):4400–4409, 2005.
 - [132] Urs OESCH et Jiri JANATA : Electrochemical study of gold electrodes with anodic films — I. Formation and reduction behaviour of anodic oxides on gold. *Electrochimica Acta*, 28(9):1237–1246, 1983.
 - [133] M. E. VELA, R. C. SALVAREZZA et A. J. ARVIA : The electroreduction kinetics of the hydrous gold oxide layers and growth modes and roughness of the electroreduced gold overlayers. *Electrochimica Acta*, 35(1):117–125, 1990.
 - [134] C. PICART, P. LAVALLE, P. HUBERT, F. J. G. CUISINIER, G. DECHER, P. SCHAAP et J. C. VOGEL : Buildup mechanism for poly(L-lysine)/hyaluronic acid films onto a solid surface. *Langmuir*, 17(23):7414–7424, 2001.

-
- [135] F. BOULMEDAIS, V. BALL, P. SCHWINTE, B. FRISCH, P. SCHAAF et J. C. VOEGEL : Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure. *Langmuir*, 19(2):440–445, 2003.
 - [136] D. KOVACEVIC, S. van der BURGH, A. de KEIZER et M. A. COHEN STUART : Kinetics of formation and dissolution of weak polyelectrolyte multilayers : role of salt and free polyions. *Langmuir*, 18(14):5607–5612, 2002.
 - [137] M. SALOMAKI, T. LAIHO et J. KANKARE : Counteranion-controlled properties of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, 37(25):9585–9590, 2004.
 - [138] L. RICHERT, P. LAVALLE, E. PAYAN, X. Z. SHU, G. D. PRESTWICH, J. F. STOLTZ, P. SCHAAF, J. C. VOEGEL et C. PICART : Layer by layer buildup of polysaccharide films : Physical chemistry and cellular adhesion aspects. *Langmuir*, 20(2):448–458, 2004.
 - [139] M. T. RECORD JR, M. L. LOHMAN et P. DE HASETH : Ion effects on ligand-nucleic acid interactions. *J Mol Biol*, 107(2):145–58, 1976.
 - [140] D. P. MASCOTTI et T. M. LOHMAN : Thermodynamics of single-stranded RNA binding to oligolysines containing tryptophan. *Biochemistry*, 31(37):8932–8946, 1992.
 - [141] J. GUMMEL, F. COUSIN, J. M. VERBAVATZ et F. BOUE : Wide scale range structure in polyelectrolyte-protein dense complexes : Where Sans meets freeze-fracture microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(29):8540–8546, 2007.
 - [142] A. S. MICHAELS : Polyelectrolyte complexes. *Industrial and Engineering Chemistry*, 57(10):32–40, 1965.
 - [143] M. SCHONHOFF, V. BALL, A. R. BAUSCH, C. DEJUGNAT, N. DELORME, K. GLINEL, R. V. KLITZING et R. STEITZ : Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 303(1-2):14–29, 2007.
 - [144] M. PYRASCH, A. TOUTIANOUSH, W. JIN, J. SCHNEPF et B. TIEKE : Self-assembled Films of Prussian Blue and Analogues : Optical and Electrochemical Properties and Application as Ion-Sieving Membranes. *Chemistry of Materials*, 15(1):245–254, 2003.
 - [145] J. PARKINSON et R. GORDON : Beyond micromachining : the potential of diatoms. *Trends in Biotechnology*, 17(5):190–196, 1999.
 - [146] R. W. DRUM et R. GORDON : Star Trek replicators and diatom nanotechnology. *Update*, 21(8):325, 2003.
 - [147] K. M. DELAK et N. SAHAI : Amine-Catalyzed Biomimetic Hydrolysis and Condensation of Organosilicate. *Chem. Mater*, 17(12):3221–3227, 2005.
 - [148] N. KROGER, R. DEUTZMANN et M. SUMPER : Polycationic peptides from diatom biosilica that direct silica nanosphere formation. *Science*, 286(5442):1129, 1999.
 - [149] Y. A. N. ZHOU, K. SHIMIZU, J. N. CHA, G. D. STUCKY et D. E. MORSE : Efficient catalysis of polysiloxane synthesis by silicatein α requires specific hydroxy and imidazole functionalities. *Angewandte Chemie(International ed. Print)*, 38(6):780–782, 1999.
 - [150] T. CORADIN, O. DURUPHTY et J. LIVAGE : Interactions of amino-containing peptides with sodium silicate and colloidal silica : A biomimetic approach of silicification. *Langmuir*, 18(6):2331–2336, 2002.

-
- [151] T. MIZUTANI, H. NAGASE, N. FUJIWARA et H. OGOSHI : Silicic acid polymerization catalyzed by amines and polyamines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71(8):2017–2022, 1998.
 - [152] T. CORADIN et J. LIVAGE : Effect of some amino acids and peptides on silicic acid polymerization. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 21(4):329–336, 2001.
 - [153] R. VENDAMME, T. OHZONO, A. NAKAO, M. SHIMOMURA et T. KUNITAKE : Synthesis and micromechanical properties of flexible, self-supporting polymer-SiO₂ nanofilms. *Langmuir*, 23(5):2792–2799, 2007.
 - [154] R. VENDAMME, S. Y. ONOUE, A. NAKAO et T. KUNITAKE : Robust free-standing nanomembranes of organic/inorganic interpenetrating networks. *Nature Materials*, 5(6):494–501, 2006.
 - [155] R. J. P. CORRIU, C. GUERIN, B. J. L. HENNER et W. W. C. WONG CHI MAN : Pentacoordinated silicon anions : reactivity toward strong nucleophiles. *Organometallics*, 7(1):237–238, 1988.
 - [156] Y. TSUGE, K. INOKUCHI, K. ONOZUKA, O. SHINGO, S. SUGI, M. YOSHIKAWA et S. SHIRATORI : Fabrication of porous TiO₂ films using a spongy replica prepared by layer-by-layer self-assembly method : Application to dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 499(1-2):396–401, 2006.
 - [157] M. ZUKALOVA, A. ZUKAL, L. KAVAN, M. K. NAZEERUDDIN, P. LISKA et M. GRATZEL : Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 5(9):1789–1792, 2005.
 - [158] A. L. LINSEBIGLER, G. LU et J. T. YATES JR : Photocatalysis on TiO₂ surfaces : principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3):735–758, 1995.
 - [159] A. NAKAJIMA, K. HASHIMOTO, T. WATANABE, K. TAKAI, G. YAMAUCHI et A. FUJISHIMA : Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir*, 16(17):7044–7047, 2000.
 - [160] D. S. KOMMIREDDY, I. ICHINOSE, Y. M. LVOV et D. K. MILLS : Nanoparticle multilayers : Surface modification for cell attachment and growth. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 1(3):286–290, 2005.
 - [161] H. IRIE, Y. WATANABE et K. HASHIMOTO : Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters*, 32(8):772–773, 2003.
 - [162] S. LIVRAGHI, A. VOTTA, M. C. PAGANINI et E. GIAMELLO : The nature of paramagnetic species in nitrogen doped TiO₂ active in visible light photocatalysis. *Chem. Commun.*, 498:500, 2005.
 - [163] J. L. SUMEREL, W. YANG, D. KISAILUS, J. C. WEAVER, J. H. CHOI et D. E. MORSE : Biocatalytically templated synthesis of titanium dioxide. *Chem. Mater*, 15(25):4804–4809, 2003.
 - [164] F. CARUSO, X. SHI, R. A. CARUSO et A. SUSHA : Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles. *Advanced Materials*, 13:740, 2002.
 - [165] X. Y. SHI, T. CASSAGNEAU et F. CARUSO : Electrostatic interactions between polyelectrolytes and a titania precursor : Thin film and solution studies. *Langmuir*, 18(3):904–910, 2002.
 - [166] D. KOVACEVIC, S. van der BURGH, A. de KEIZER et M. A. COHEN-STUART : Specific ionic effects on weak polyelectrolyte multilayer formation. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(32):7998–8002, 2003.

-
- [167] N. LAUGEL, C. BETSCHA, M. WINTERHALTER, J. C. VOEGEL, P. SCHAAF et V. BALL : Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(39):19443–19449, 2006.
- [168] N. LAUGEL, J. HEMMERLE, C. PORCEL, J.-C. VOEGEL, P. SCHAAF et V. BALL : Nanocomposite silica/polyamine films prepared by a reactive layer-by-layer deposition. *Langmuir*, 23:3706–3711, 2007.