



Doctoral Thesis

Ions, polyions, and water: Physico-chemical aspects of construction, electrochemical swelling, and dissolution of polyelectrolyte multilayers

Author(s):

Zahn, Raphael

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007566924> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 20605

Ions, polyions, and water: Physico-chemical aspects of construction, electrochemical swelling, and dissolution of polyelectrolyte multilayers

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by

Raphael Zahn

MSc.

born on October 12, 1981

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Janos Vörös, examiner

Dr. Tomaso Zambelli, co-examiner

Prof. Dr. Pierre Schaaf, co-examiner

September 2012

Abstract

Functional surface coatings have a strong impact on our daily lives. For example, we wear anti-fog coated, photochromic glasses, cook with anti-stick cookware and have anti-reflective, scratch-resistant coatings on the displays of our mobile phones. To a large extent, the properties of these coatings are determined by the properties of their components. Therefore, it is important to use coating methods that allow to choose from a large variety of possible building blocks. A simple and versatile method to create such functional thin films is the layer-by-layer deposition of polyanions and polycations on charged surfaces. For this method, a charged substrate is dipped in a solution containing polyelectrolytes that are oppositely charged to the surface. These polyelectrolytes adsorb on the surface and reverse its charge. In a second step, the polyelectrolyte-coated substrate is dipped in a solution containing polyelectrolytes that are oppositely charged to the polyelectrolytes already present on the surface. This leads to the adsorption of a second layer of polyelectrolytes on top of the first layer. Repeating these two deposition steps, it is possible to construct multilayers of oppositely charged polyelectrolytes. One key advantage of this process is that not only polyelectrolytes but also various types of other building blocks can be used as long as they are of complementary charge or show other complementary interactions.

The simplicity of this layer-by-layer construction process is not reflected in the complex interactions that govern the physical chemistry of such films. This makes it hard to understand and predict their characteristics. In particular, the ion and the water content of polyelectrolyte multilayers are known to have an important effect on the properties of layer-by-layer films. In this thesis, I try to contribute to the understanding of the physical chemistry of polyelectrolyte multilayers by discussing selected aspects of their construction, electrochemical swelling, and dissolution.

The properties of the coated surface influence the structure of multilayer. In an atomic force microscopy study, I describe how the morphology of polyelectrolyte multilayers is influenced by the physical properties of the supporting substrate (dielectric constant, surface charge) and by the interactions between polyelectrolytes of different charge (complexation enthalpy).

Electrochemically active polyelectrolyte multilayers contain building blocks that can be oxidized and reduced in a reversible way. Upon oxidation/reduction, these films undergo a swelling/deswelling reaction. Using a combination of different methods (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, Electrochemical Microcalorimetry, Electrochemical Neutron Reflectometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), I analyze the swelling behavior with respect to ionic strength, pH value and the charge of the counterions present in the liquid. I show that the observed swelling behavior is caused by the diffusion of counterions into the multilayer, resulting in an increase of osmotic pressure. Along with the counterions, water molecules are adsorbed to the multilayer. I determine the difference in entropy between these water molecules and normal bulk water.

In electrochemically active polyelectrolyte multilayers electrons are transported by a diffusion-like mechanism (they hop from redox site to redox site). I show that the interdiffusion of polymer chains in exponentially growing multilayers significantly enhances the rate of electron transport compared to linearly growing multilayers.

Certain polyelectrolyte multilayers dissolve when they are exposed to solutions that contain multivalent ions. I describe a method to use this effect to induce the detachment of cell sheets grown on standard cell culture surfaces coated with multilayers.

Zusammenfassung

Funktionale Oberflächenbeschichtungen haben eine große Bedeutung in unserem täglichen Leben. Beispielweise tragen wir Brillen, deren selbsttönende Vergütungen auch das Beschlagen verhindern. Wir kochen mit Teflon beschichteten Bratpfannen und benützen Mobiltelefone deren Bildschirme entspiegelt und kratzfest sind. Die Vorzüge solcher Beschichtungen werden hauptsächlich durch die Eigenschaften ihrer Bestandteile bestimmt. Aus diesem Grund ist es wichtig, Beschichtungsverfahren zu verwenden, welche den Einsatz einer Vielzahl mögliche Bestandteile zulassen. Eine einfache und vielseitige Methode solche funktionellen Oberflächenbeschichtungen zu erzeugen ist die Abscheidung von Polyanionen und Polykationen auf geladenen Oberflächen. Bei diesem Verfahren wird eine elektrisch geladene Oberfläche in eine Lösung getaucht, welche Polyelektrolyte enthält die entgegengesetzt zu der Oberfläche geladen sind. Diese Polyelektrolyte adsorbieren auf der Oberfläche und invertieren deren Ladung. In einem zweiten Schritt wird nun die beschichtete Oberfläche in eine Lösung getaucht, welche Polyelektrolyte enthält, deren Ladung gegensätzlich zu den bereits verwendeten Polyelektrolyten ist. Dies führt zur Adsorption einer zweiten Polyelektrolytschicht auf der Oberfläche. Eine zyklische Wiederholung dieser beiden Abscheidungsschritte ermöglicht es, Multischichten aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten zu konstruieren. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass nicht nur Polyelektrolyte, sondern auch viele Arten anderer Bausteine verwendet werden können, solange diese paarweise komplementäre Ladungen oder andere komplementäre Wechselwirkungen aufweisen.

Dieser schichtweise Aufbau von Polyelektrolytfilmen ist sehr einfach durchzuführen. Es ist jedoch ungleich schwerer die komplexen Interaktionen zu verstehen, welche die physikalische Chemie von solchen Filmen bestimmen. Ohne ein solch grundlegendes Verständnis ist es jedoch nahezu unmöglich die spezifischen Eigenschaften solcher Filme zu erfassen und vorauszusagen. In diesem Zusammenhang kommt insbesondere

dem Ionen- und Wassergehalt von Polyelektrolytmultischichten eine grosse Bedeutung zu. In dieser Arbeit versuche ich zum Verständnis der physikalischen Chemie von Polyelektrolytmultischichten beizutragen, indem ich ausgewählte Aspekte ihrer Konstruktion, elektrochemischen Schwellung, und Auflösung diskutiere.

Wenn eine Oberfläche mit Polyelektrolyten beschichtet wird, beeinflussen die Eigenschaften dieser Oberfläche die Struktur der Polyelektrolytmultischicht. In einer auf Rasterkraftmikroskopie basierenden Studie beschreibe ich, wie die Morphologie von Polyelektrolytmultischichten sowohl von den physikalischen Eigenschaften der beschichteten Oberfläche (Dielektrizitätskonstante, Oberflächenladung) als auch von den Wechselwirkungen innerhalb eines verwendeten Polyelektrolytpaares (Komplexbildungsenthalpie) abhängt.

Elektrochemisch aktive Polyelektrolytmultischichten enthalten Bestandteile, welche reversibel oxidiert und reduziert werden können. Während einer solchen elektrochemischen Reaktionen schwillt die Polymerschicht an oder zieht sich zusammen. Ich verwende eine Kombination verschiedener Methoden (elektrochemische Mikrokolorimetrie, elektrochemische Neutronenreflektometrie, Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie) um das Schwellverhalten dieser Schichten zu untersuchen. Insbesondere analysiere ich den Einfluss der Ionenstärke, des *pH* Wertes und der Ladung der verwendeten Gegenionen. Es zeigt sich, dass das beobachtete Schwellverhalten auf eine Erhöhung des osmotischen Druckes in der Multischicht zurückzuführen ist. Diese Druckänderung wird durch eine Aufnahme von Gegenionen in den Polymerfilm ausgelöst. Zusammen mit diesen Gegenionen, werden auch Wassermoleküle adsorbiert. Diese Wassermoleküle besitzen eine geringere Entropie als freies Wasser.

In elektrochemisch aktiven Polyelektrolytmultischichten erfolgt der Elektronentransport über einen diffusionsähnlichen Mechanismus (die Elektronen hüpfen von einem Redoxzentrum zum nächsten). In dieser Arbeit zeige ich, dass die Bewegung von Polyelektrolytketten einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Elektronentransportes in Polyelektrolytmultischichten hat. Exponentiell wachsende Multischichten erlauben eine Bewegung ihrer Polymerketten und zeichnen sich durch einen schnellen Elektronentransport aus. In linear wachsenden Schichten ist keine solche Bewegung möglich und der Elektronentransport ist erheblich verlangsamt.

Gewisse Polyelektrolytmultischichten zersetzen sich, wenn sie mit Lösungen in Kontakt gebracht werden, welche mehrwertige Ionen enthalten. In dieser Arbeit beschreibe

ich eine Methode, welche auf diesem Effekt basiert und Ferrozyanidionen verwendet um Zellschichten gezielt von polyelektrolytbeschichteten Oberflächen abzulösen.