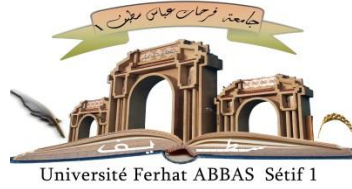


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**  
**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THÈSE**

Présentée au Département de Génie des procédés  
Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Electrochimie des  
matériaux**

**Par**

**Mayouf Fateh**

**THÈME**

**Synthèse et caractérisation des films minces de nanocomposites à base de polypyrrole /nanoparticules d'argent et d'oxyde de titane pour une application antibactérienne**

Soutenue le 19 /12 /2024 devant le Jury :

HAFFAR Djahida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Présidente
MAOUCHE Naima	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
TOUKAL Linda	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
SAKRI Adel	M.C.A	Univ. Mohamed Khider Biskra	Examineur
AYADI Hassan	M.C.A	Univ. Université 20 août 1955 - Skikda	Examineur
HAMIDOUCHE Mohamed	M.R.B	Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI	Membre invité

# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah le tout- puissant qui m'a donné la force et le courage de mener à bien ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'UFA Sétif 1.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Madame le Professeur MAOUCHE Naima, pour m'avoir encadré tout au long de mes travaux de thèse. Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, aidé au cours de ces années.

Je remercie également mon frère et ami, Dr. HAMIDOUCHE Mohamed, qui a participé activement à la réalisation de ce travail. Je n'oublierai jamais son aide efficace tant pour la réalisation de cette thèse.

Je voudrais tout particulièrement remercier sincèrement Madame Cherif-Silini Hafsa et Melle Bella Amel de la faculté de biologie pour m'avoir aidé à réaliser la partie antibacterienne de ce travail.

Je remercie très sincèrement, Madame ; HAFFAR Djahida enseignante à l'université de SETIF qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements les plus élogieux à madame TOUKAL Linda de l'université de SETIF, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur SAKRI Adel, Docteur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à monsieur AYADI Hassan, Docteur à l'université de Skikda, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à tous les ingénieurs et le personnel d'Unité de Recherche en Fabrication Additive URFA - CRTI, particulièrement au Dr. MERABTI Halim, directeur de l'URFA et mes chers amis Dr. Abdelghani Kenzour, Mr. Khaled Laagoune et Dr. Abdelkader HANNA.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à toutes les personnes qui m'a donné un soutien direct ou indirect.

# DEDICACES

Malgré les obstacles et les difficultés qui se présentent à nous, nos études sont avant tout notre seul atout.

Je dédie ce travail :

À **mon cher père**, que Dieu lui fasse miséricorde, et à **ma mère**, Taj Rassi, que Dieu la bénisse et prolonge sa vie.

A ma petite famille, ma chère **épouse** et mes deux filles qui sont chères à mon cœur **TAKOUA ET TAOUBA**.

À mes frères et sœurs

A tous les membres de ma famille

À mes collègues

A mes amis

À tous ceux qui m'ont soutenu.

# *SOMMAIRE*

# SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INDEX DES ABREVIATIONS

## INTRODUCTION GENERALE 1

### Chapitre I

#### Etude bibliographique

I. Matériaux de base.....	9
I.1 Polymères conducteurs .....	9
I.1.1 Caractéristiques structurales et mécanisme de conduction.....	10
I.1.2. Différents types de polymères conducteurs.....	16
I.2 Polypyrrole.....	18
I.2.1 Chimie du polypyrrole.....	19
I.2.2 Synthèse du polypyrrole.....	20
I.2.3 Mécanisme de polymérisation électrochimique.....	23
I.2.4 Applications du polypyrrole.....	24
I.3 Nanoparticules.....	25
I.3.1 Nanoparticules d'argent (AgNPS) .....	25
I.3.1.1 Propriétés des nanoparticules d'argent.....	26
I.3.1.1.1 Propriétés optiques.....	26
I.3.1.1.2 Propriétés électriques.....	27
I.3.1.1.3 Propriétés magnétiques.....	27
I.3.1.1.4 Propriétés mécaniques.....	27
I.3.1.1.5 Propriétés surfaciques.....	27
I.3.1.1.6 Propriétés catalytiques.....	28
I.3.1.1.7 Propriétés physico-chimiques.....	28
I.3.1.1.8 Propriétés antibactériennes.....	28
I.3.1.1.9 Propriétés désodorisantes.....	28
I.3.2 Nanoparticules de dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> NPs.....	29
I.3.2.1 Propriétés des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> .....	29
I.3.2.1.1 Propriétés cristallines.....	29
I.3.2.1.2 Propriétés optiques.....	31
I.3.2.1.3 Propriétés électrochimiques.....	32

I.3.2.1.4 Propriétés antimicrobiennes du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	33
I.4 Nanocomposites.....	34
I.4.1 Nanocomposite de polypyrrole-argent (PPy/AgNPs) .....	34
I.4.1.1 Procédés de Synthèse.....	34
I.4.1.2 Caractéristiques.....	35
I.4.2 Nanocomposite PPy-TiO <sub>2</sub> Ns .....	36
I.4.2.1 Procédés de Synthèse.....	36
I.4.2.2 Caractéristiques.....	37
I.4.3 Nanocomposite AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs .....	37
I.4.3.1 Procédés de Synthèse.....	38
I.4.3.2 Caractéristiques des Nanocomposites.....	38
I.5 Effet antibactérienne des nanocomposites de PPy/AgNPs ; PPy-TiO <sub>2</sub> NPs et AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs .....	39
I.5.1 Généralité sur les bactéries.....	39
I.5.1.1 Membrane cytoplasmique (membrane interne) .....	39
I.5.1.2 Paroi bactérienne.....	40
I.5.1.2.a bactéries à Gram négatif.....	41
I.5.1.2.b bactéries à Gram positif.....	42

## **Chapitre II**

### **Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

II.1 Introduction.....	61
II.2 Matériaux et produits chimiques.....	61
II.2.1 Type et composition chimique du l'électrode utilisée.....	61
II.2.2 Préparation et prétraitement de l'électrode.....	61
II.2.3 Préparation des films.....	63
II.2.3.a Préparation des films de polypyrrole.....	63
II.2.3.b Préparation des nanoparticules d'argents (AgNps) .....	63
II.2.4 Paramètres et montage expérimental.....	64
II.2.4.a) Paramètres expérimentaux.....	64
II.2.4.b) Montage expérimental.....	64
II.3 Caractérisations des films composites.....	66
II.3.1 Caractérisations électrochimiques.....	66

II.3.2 Caractérisations microstructurales.....	66
II.3.3 Caractérisations antibactériennes.....	66
II.4 Techniques de caractérisation électrochimique.....	67
II.4.1 Voltampérométrie cyclique.....	67
II.4.2 Chronoampérométrie.....	69
II.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	70
II.4.3.1 Mesure d'impédance électrochimique.....	70
II.4.3.1.1 Principe.....	70
II.4.3.1.2 Circuit électrique équivalent.....	72
II.4.3.1.3 Avantages de la méthode.....	73
II.5 Techniques spectroscopique de caractérisation.....	74
II.5.1 Diffraction des rayons x (DRX) .....	74
II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	76
II.6 Technique de caractérisation biologique.....	77
II.6.1 Préparation des milieux de culture.....	77
II.6.2 Préparation des boîtes de culture.....	77
II.6.3 Test d'activité antibactérienne.....	78

### **Chapitre III**

#### **Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs**

III.1 Introduction.....	82
III.2 Détermination des potentiels d'électrodéposition des différentes espèces électrochimiques.....	82
III.2.1 Détermination du potentiel d'électropolymérisation de polypyrrole (PPy).....	82
III.2.2 Détermination du potentiel d'électrodéposition de nanoparticule d'argent (AgNPs).....	83
III.3 Elaboration électrochimique des films .....	84
III.3.1 Electropolymérisation de polypyrrole (PPy).....	84
III.3.2 Mécanisme d'électrodéposition des films minces PPy et AgNPs/PPy .....	85
III.4 Elaboration électrochimique des films composites PPy/AgNPs .....	87
III.5. Microstructure et composition des films composites.....	88
III.5.1. Caractérisation morphologique par MEB.....	88

III.5.2 Analyse de la surface par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS).....	91
III.5.3 Caractérisation par diffractométrie des rayons X (DRX).....	91
III.6 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance .....	92
III.7 Performances antibactériennes des films composites.....	94
III.8 Conclusion.....	102

## **Chapitre IV**

### **Etude des nanocomposites de PPy / TiO<sub>2</sub> et AgNPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs**

IV.1 Introduction.....	109
IV.2 Détermination des potentiels d'électropolymérisation des différentes espèces électrochimiques.....	109
IV.2.1 Détermination du potentiel d'électropolymérisation de PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	109
IV.3 Électropolymérisation du PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	110
IV.4 Caractérisation des films composites élaborés .....	112
IV.4.1 Caractérisation morphologiques par MEB.....	112
IV.4.2. Caractérisation élémentaire par la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS).....	113
IV.4.3 Mesures d'impédance électrochimique.....	114
IV.4.4 Propriétés antibactériennes des films PPy-TiO <sub>2</sub> Nps.....	116
IV.5 Amélioration des propriétés de PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	119
IV.5.1 Décoration des films minces composites de PPy-TiO <sub>2</sub> NPs par les nanoparticules d'argent.....	119
IV.5.2 Caractérisation morphologique par MEB.....	120
IV.5.3 Analyse élémentaire par (EDS).....	121
IV.5.4 Propriété électrochimique déterminé par d'impédance des films composites...	122
IV.5.5 Propriété antibactérienne AgNPs/ PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	124
IV.6 Comparaison de l'effet antibactérien des nanocomposites PPy/AgNPs, PPy/TiO <sub>2</sub> NPs et AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs élaborés.....	126
VI.7 CONCLUSIONS.....	128

## **CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES**

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....	132
--	-----



## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

<b>FIGURE I.1</b> Polyacétylène tout-cis et tout-trans et Heeger ont utilisé un catalyseur Ziegler-Natta.....	10
<b>FIGURE I.2</b> Dopage redox de polymères conjugués.....	11
<b>FIGURE I.3</b> Représentation de la formation des orbitales moléculaires sur une petite molécule.....	12
<b>FIGURE I.4</b> Représentation de la structure de bande pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.....	13
<b>FIGURE I.5</b> Représentation de la structure de bande pour un polymère conducteur avec des états intermédiaires à l'intérieur de la bande interdite.....	14
<b>FIGURE I.6</b> Migration des charges à saut dans les polymères conducteurs. Les solitons, les polarons et les bipolarons sont responsables de cette migration de charge.....	16
<b>FIGURE I.7</b> Exemples des polymères conducteurs $\pi$ -conjugués à l'état neutre.....	17
<b>FIGURE I.8</b> Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante.....	18
<b>FIGURE I.9</b> Formes générales de PPy et leurs applications.....	19
<b>FIGURE I.10</b> (A-C) Unités monomères possibles se liant dans le PPy, (D) formes benzénoïdes et (E) formes quinoïdes du PPy.....	20
<b>FIGURE I.11</b> polypyrrole à l'état non dopé (a), (b) polaran et (c) bipolaran.....	20
<b>FIGURE I.12</b> Quelques méthodes de synthèse du polypyrrole.....	21
<b>FIGURE I.13</b> (a) Oxydation du monomère pyrrole. (b) Radicaux cation pyrrole. (c) Combinaison de deux radicaux cation pyrrole. (d) Déprotonation du dimère. (e) Formation d'un trimère de pyrrole. (f) Déprotonation du trimère de pyrrole.....	24
<b>FIGURE I.14</b> Résonance plasmonique de surface, où les électrons libres d'une nanoparticule métallique oscillent en raison d'un couplage intense avec une longueur d'onde précise de la lumière incidente.....	26
<b>FIGURE I.15</b> Structures cristallines des phases anatase, rutile et brookite du TiO <sub>2</sub> .....	30
<b>FIGURE I.16</b> Structure d'une cellule bactérienne typique.....	39
<b>FIGURE I.17</b> Structure de la membrane cellulaire.....	40
<b>FIGURE I.18</b> Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram négatif .....	41
<b>FIGURE I.19</b> Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram positif.....	43

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre II

<b>FIGURE II.1</b> Géométrie du disque enrobé de résine utilisé comme électrode.....	62
<b>FIGURE II.2</b> Forme de l'électrode préparé comme cathode.....	62
<b>FIGURE II.3</b> Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition.....	64
<b>FIGURE II.4</b> Schéma de la procédure de synthèse électrochimique.....	65
<b>FIGURE II.5</b> (a) voltampérogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution ; (b) Forme du potentiel imposé par la voltampérométrie cyclique.....	68
<b>FIGURE II.6</b> Allure générale d'une courbe transitoire "courant -temps".....	69
<b>FIGURE II.7</b> (A)Signal sinusoïdal d'excitation appliqué au système B) processus de contrôle cinétique C) processus mixte de contrôle cinétique et de diffusion D) Diagramme de Nyquist pour un système électrochimique non Faradique.....	71
<b>FIGURE II.8</b> Spectres d'impédance expérimentaux et simulés montrant un circuit équivalent simplifié de Randles pour un système électrochimique.....	73
<b>FIGURE II.9</b> Représentation schématique de l'équation de Bragg (a) et du principe de fonctionnement du diffractomètre à rayons X (b).....	75
<b>FIGURE II.10</b> Diffractomètre à rayons X Panalytical Empyrean utilisé.....	75
<b>FIGURE II.11</b> Schéma de principe du microscope électronique à balayage (a) et image de microscope électronique à balayage JEOL JSM-7001 F (b).....	77
<b>FIGURE II.12</b> Méthode d'ensemencement.....	78

### Chapitre III

<b>FIGURE III.1</b> Voltampérogrammes cycliques obtenus sur un acier inox à $v_b = 15$ mv/s dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M)+ Py ( $10^{-2}\text{M}$ ), 10 cycle (a), 1 <sup>er</sup> cycle (b).....	83
<b>FIGURE III.2</b> Voltampérogrammes cycliques dans une solution de : $\text{H}_2\text{O}/\text{NaNO}_3$ ( $10^{-2}\text{M}$ ) (a), absence de $\text{AgNO}_3$ (b), présence de $\text{AgNO}_3$ .....	84
<b>FIGURE III.3</b> Etapes de la préparation de l'électrode modifiée AgNPs/PPy/acier inox.....	85
<b>FIGURE III.4</b> Transitoires densité de courant-temps pendant le dépôt potentiostatique de PPy sur l'acier inoxydable.....	86
<b>FIGURE III.5</b> Transitoire courant-temps pendant le dépôt potentiostatique des AgNPs sur la surface du PPy.....	88
<b>FIGURE III.6</b> Images MEB de (a) film de PPy pur et de particules d'Ag électrodéposées sur les films de PPy dans différentes conditions (b) ( $10^{-2}\text{M}$ $\text{AgNO}_3$ , $t_1=1\text{s}$ , $t_2=10\text{s}$ ), (c) ( $10^{-3}\text{M}$ $\text{AgNO}_3$ , $t_1=1\text{s}$ , $t_2=10\text{s}$ ), (d) ( $10^{-2}\text{M}$ $\text{AgNO}_3$ , $t_1=0.1\text{s}$ , $t_2=1\text{s}$ ) (e) ( $10^{-3}\text{M}$ $\text{AgNO}_3$ , $t_1=0.1\text{s}$ , $t_2=1\text{s}$ )....	89

## LISTE DES FIGURES

<b>FIGURE III.7</b> Distribution de la taille des particules d'Ag électrodéposées sur les films PPy dans différentes conditions d'électrodéposition : (a) ( $10^{-2}$ M AgNO <sub>3</sub> , t <sub>1</sub> =1s, t <sub>2</sub> =10s), (b) ( $10^{-3}$ M. AgNO <sub>3</sub> , t <sub>1</sub> =1s, t <sub>2</sub> =10s), (c) ( $10^{-2}$ M AgNO <sub>3</sub> , t <sub>1</sub> =0,1s, t <sub>2</sub> =1s) (d) ( $10^{-3}$ M AgNO <sub>3</sub> , t <sub>1</sub> =0,1s, t <sub>2</sub> =1s).	90
<b>FIGURE III.8</b> Spectre d'analyse EDS des AgPs électrodéposés sur les films de PPy/SS.....	91
<b>FIGURE III.9</b> Diagrammes DRX des films minces de PPy et AgNPs/PPy obtenus par voie électrochimique.....	92
<b>FIGURE III.10</b> Diagrammes de Nyquist des films minces PPy et AgNPs/PPy déposés avec le diagramme de circuit équivalent adapté.....	94
<b>FIGURE III.11</b> Efficacité antibactérienne des films PPy et PPy/AgNPs électrodéposés.....	95
<b>FIGURE III.12</b> Photos des expériences présentant l'efficacité antibactérienne des films composites.....	96
<b>FIGURE III.13</b> Processus général d'interaction entre les cellules bactériennes et la surface cationique du PPy.....	97
<b>FIGURE III.14</b> Mécanismes d'action des AgNPs sur les cellules bactériennes gram-positives et gram-négatives.....	98
<b>FIGURE III.15</b> Étendue du contact des bactéries avec les AgNPs.....	100

### Chapitre IV

<b>FIGURE IV.1</b> Enregistrement successifs des voltampérogrammes cycliques obtenus sur l'acier inox à V <sub>b</sub> = 15 mv/s dans une solution de CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> (0,1 M) + Py ( $10^{-2}$ M)+TiO <sub>2</sub> NPs (P25).....	110
<b>FIGURE IV.2</b> Préparation de l'électrode modifiée TiO <sub>2</sub> NPs-PPy/acier inox .....	110
<b>FIGURE IV.3</b> Transitoires densité de courant-temps pendant le dépôt potentiostatique de PPy-TiO <sub>2</sub> NPs/SS sur de l'acier inoxydable.....	112
<b>FIGURE IV.4</b> Micrographies MEB de (a) film de PPy pur et PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	113
<b>FIGURE IV.5</b> Spectre d'analyse EDS des TiO <sub>2</sub> NP incorporés dans les films de PPy.....	114
<b>FIGURE IV.6</b> Diagrammes de Nyquist des films minces PPy et PPy-TiO <sub>2</sub> NPs déposés avec le diagramme de circuit équivalent adapté.....	116
<b>FIGURE IV.7</b> Efficacité antibactérienne des films PPy et PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	117
<b>FIGURE IV.8</b> Photos des expériences montrant l'efficacité antibactérienne des dépôts.....	118
<b>FIGURE IV.9</b> Processus général d'interaction entre les cellules bactériennes et la surface cationique du PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	118
<b>FIGURE IV.10</b> Différents étapes de préparation de l'électrode modifiée AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.	119

## LISTE DES FIGURES

<b>FIGURE IV.11</b> Transitoire courant-temps pendant le dépôt potentiostatique des AgNPs sur la surface du PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	120
<b>FIGURE IV.12</b> Micrographies MEB de (a) film de PPy pur et AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs.....	121
<b>FIGURE IV.13</b> Spectre d'analyse EDS des AgPs et TiO <sub>2</sub> NPs électrodéposés.....	122
<b>FIGURE IV.14</b> Diagrammes de Nyquist des films minces PPy et Ag NPs/ PPy-TiO <sub>2</sub> NPs déposés avec le diagramme de circuit équivalent adapté.....	124
<b>FIGURE IV.15</b> Efficacité antibactérienne des films AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs électrodéposés.....	125
<b>FIGURE IV.16</b> Photos des expériences visant à déterminer l'efficacité antibactérienne des dépôts.....	125
<b>FIGURE IV.17</b> Efficacité antibactérienne des films électrodéposés: a)- nanocomposites PPy/AgNPs, b)- nanocomposites PPy-TiO <sub>2</sub> NPs et c)- nanocomposites AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs, sur <i>E.coli</i> et <i>S.aureus</i> .....	127

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> différentes voies de synthèse du polypyrrole.....	22
<b>Tableau 1.2</b> Propriétés cristallines du TiO <sub>2</sub> .....	31

### Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> La composition chimique du métal utilisé comme électrode.....	61
<b>Tableau II.2</b> : Composition de la solution d'électropolymérisation de PPy.....	63
<b>Tableau II.3</b> : Composition de la solution d'électrodépositions de (Ag NPs).....	63

### Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> : Paramètres EIS Re, Rct et CPE des films minces PPy et AgNPs/PPy déposés.....	93
<b>Tableau III.2</b> : Comparaison de notre composite avec d'autres composites à base de PPy rapportés pour des applications antibactériennes.....	101

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b> : Paramètres EIS Re, Rct et CPE des films minces PPy et PPy-TiO <sub>2</sub> Nps déposés.....	115
<b>Tableau IV.2</b> : Paramètres EIS Re, Rct et CPE des films minces PPy et AgNPs/PPy déposés .....	123
<b>Tableau IV.3</b> : Activité antibactérienne des nanocomposites AgNPs/PPy, PPy-TiO <sub>2</sub> NPs et AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs sur <i>Escherichia coli</i> ( <i>E. coli</i> ) et <i>Staphylococcus aureus</i> ( <i>S. aureus</i> ) .....	126

# LISTE DES ABREVIATION

## LISTE DES ABREVIATIONS

**Å** : Angstrom

**ADN** : Acide désoxyribonucléique

**Ag** : Argent

**ATCC** : American type culture collection

**CFU** : Colony forming unit

**CMI** : Concentration minimale d'inhibition

**DRX** : Diffraction des rayons-X

**E. coli** : Escherichia coli

**ERO** : Espèces réactives d'oxygène

**LB** : Luria-bertani

**LED** : Diodes électroluminescentes

**LV** : Perte de viabilité des bactéries

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**MH** : Mueller-hinton

**MPa** : Méga pascal

**N** : Nombre moyen de bactéries viables sur PSU vierge

**N0** : Nombre témoin moyen de bactéries viables sur PSU vierge

**Nc** : Nombre de colonies dans les boîtes Pétri témoins

**nm** : Nanomètre

**NPs** : Nanoparticules

**Nt** : Nombre de colonies dans les boîtes Pétri traitées

**pH** : Potentiel hydrogène

**PANI** : Polyaniline

**PPy** : Polypyrrole

**R** : Taux antibactérien

**S. aureus** : Staphylococcus aureus

**TiO<sub>2</sub>NPs** : Nanoparticule d'oxyde de titane

# *Introduction générale*

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Le polypyrrole (PPy) est l'un des polymères conducteurs les plus importants répertoriés dans la littérature, pouvant être synthétisé par des méthodes électrochimiques [1] ou chimiques [2]. Il se distingue par de très bonnes propriétés électriques [3], une grande stabilité [4] et la facilité d'ajout de fonctions sur sa chaîne principale [5]. Grâce à ces propriétés exceptionnelles, le polypyrrole est utilisé dans de nombreuses applications technologiques, notamment pour le développement de supercondensateurs [6], de capteurs [7], de surfaces anticorrosion [8], pour l'élimination des colorants organiques [9], pour l'élimination des ions lourds des eaux usées [10] et pour les absorbeurs d'ondes électromagnétiques [11].

L'une des applications modernes les plus importantes du polypyrrole est son utilisation dans les systèmes antibactériens [12–14] en raison de son comportement respectueux de l'environnement [15] et de sa nature biodégradable [16,17]. L'activité bactéricide du polypyrrole résulte des charges positives réparties le long de sa chaîne principale [18,19].

En outre, l'efficacité antibactérienne du polypyrrole peut être améliorée en le combinant avec des nanoparticules telles que l'argent [20], le palladium [21], l'oxyde de titane [22], l'oxyde de cuivre [23], l'oxyde de zinc [24], etc. Il en résulte des matériaux nanocomposites très efficaces contre la croissance et la reproduction bactériennes.

Les nanoparticules de métaux nobles ont fait l'objet d'une grande attention dans le domaine antibactérien, en raison de leurs multiples mécanismes bactéricides, de leurs techniques de synthèse simples et de leurs bonnes performances photoréceptives. Parmi les nombreuses nanoparticules de métaux nobles, les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont les plus recherchées en raison de leur faible coût [25] et de leurs activités antimicrobiennes supérieures, les AgNP ayant montré une meilleure activité antibactérienne que d'autres nanoparticules telles que les TiO<sub>2</sub>NP pures, les Ag-TiO<sub>2</sub>NPs [26,27] et les AuNPs [28].

Malgré les performances antibactériennes gratifiantes et les progrès réalisés par les AgNPs, la possibilité de cytotoxicité due à la libération de niveaux dangereux d'Ag<sup>+</sup>, la perte d'efficacité due à l'agrégation [29] et la sensibilité aux conditions de stockage après préparation (exposition à la chaleur, à l'air, à la lumière, etc.) [30] peuvent constituer des obstacles à l'application des AgNPs dans le domaine biomédical. La solution proposée dans ce travail pour surmonter ces obstacles est le dépôt instantané d'AgNPs sur un support antibactérien et



## INTRODUCTION GENERALE

biocompatible tel que le PPy. Cette solution peut apporter de nombreux avantages, car elle permettra la libération d'un niveau inférieur d'ions  $Ag^+$  cytotoxiques, empêchera l'agrégation des particules d'argent en les distribuant et en les faisant adhérer à un support, et offrira également la possibilité de synthétiser simultanément des particules à n'importe quel moment souhaité sans besoin de stockage.

Les techniques conventionnelles de dépôt de solutions chimiques peuvent ne pas être le choix approprié pour déposer des nanoparticules sur la surface du polypyrrole, car l'homogénéité et la distribution de la taille des particules peuvent être insatisfaisantes [31,32].

L'électrodéposition peut devenir un choix satisfaisant pour le dépôt instantané d'AgNPs homogènes et bien distribuées sur la surface du PPy, si les paramètres d'électrodéposition sont soigneusement sélectionnés et ajustés [29,33]. Un processus rapide et contrôlable a été utilisé pour le dépôt de particules d'argent (AgPs) par la technique d'électrodéposition à double impulsion sur des films minces de PPy électrodéposés sur un substrat en acier inoxydable. Les conditions de l'électrodéposition des AgPs, à savoir la concentration d'argent dans l'électrolyte et la durée des impulsions, ont été optimisées afin d'obtenir des AgPs nanométriques présentant la meilleure homogénéité en termes de taille et de distribution sur la surface du PPy. Cela devrait avoir un excellent effet sur la conductivité électrique et les performances bactéricides des surfaces composites AgPs/PPy contre les bactéries gram-positives et gram-négatives.

Le principal problème potentiel de cette technique est de maintenir un pouvoir antibactérien élevé et durable des films, car une partie des nanoparticules d'argent (AgNPs) déposées peut se détacher de la surface du film de polypyrrole sous des contraintes mécaniques, thermiques et chimiques, étant donné qu'elles ne sont liées à la surface de PPy que par des liaisons physiques. Une approche étudiée pour résoudre ce problème consiste à incorporer d'autres nanoparticules relativement peu coûteuses et dotées de propriétés antibactériennes, à savoir les nanoparticules de  $TiO_2$  ( $TiO_2$ NPs), directement au sein du film. Bien que ces particules aient un pouvoir bactéricide inférieur à celui de l'argent, elles peuvent garantir une activité antibactérienne élevée et durable des films composites AgNPs/PPy- $TiO_2$ NPs, même en cas de perte d'une partie importante des AgNPs déposées à la surface de PPy. D'autre part, ces nanoparticules ne sont pas excessivement coûteuses, ce qui préserve l'aspect économique de cette technique.

## INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse est structurée en quatre chapitres, dont deux sont exclusivement réservés à la partie expérimentale et aux résultats obtenus. En plus de l'introduction et la conclusion générale, les références bibliographiques sont disposées en fin de chaque chapitre.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique. Les polymères conducteurs électroniques et notamment le polypyrrole et les nanocomposite à base de polypyrrole sera énoncé d'une façon exhaustive. Nous aborderons ensuite les différentes voies de synthèse des nanocomposite à base de polypyrrole et de nanoparticules métalliques (argent et oxyde de titane) ainsi que l'application antibactérienne.

Le deuxième chapitre expose en détail les matériaux étudiés et les techniques expérimentales employées à savoir, les techniques électrochimiques (méthodes classiques et spectroscopie d'impédance électrochimique) pour la synthèse et l'étude des performances des films composites obtenus ainsi que les techniques physiques d'analyse utilisées pour leur caractérisation. Ce chapitre inclut également une description des méthodes employées pour évaluer l'activité antibactérienne du nanocomposites élaborés.

Le troisième chapitre se concentre sur l'étude des nanocomposites AgNPs/PPy, avec un accent particulier sur l'activité antibactérienne de ces films nanocomposites contre différentes souches de bactéries à Gram positif et négatif. La première partie décrit en détail le processus de dépôt de particules d'argent sur des films minces de PPy en utilisant la technique d'électrodéposition à double impulsion sur un substrat en acier inoxydable. L'objectif de l'optimisation des conditions d'électrodéposition, telles que la concentration d'argent dans l'électrolyte et la durée des impulsions, est d'obtenir des nanoparticules d'argent homogènes en taille et en distribution sur la surface du PPy, ce qui devrait améliorer à la fois la conductivité électrique et les propriétés antibactériennes des surfaces composites AgPs/PPy. La caractéristique principale examinée l'efficacité antibactérienne de ces films nanocomposites, ce qui pourrait avoir des implications importantes dans divers domaines, notamment dans les applications biomédicales et environnementales. Au terme de ce chapitre une conclusion de l'ensemble des travaux réalisés ainsi que des perspectives seront présentées

Dans le quatrième chapitre, deux types de films nanocomposites ont été évalués : le nanocomposite de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et le nanocomposite AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs. Le premier type consiste en des particules de TiO<sub>2</sub> incorporées dans une matrice de polypyrrole, tandis que le second inclut des particules d'argent (AgPs) déposées par la technique d'électrodéposition à

## **INTRODUCTION GENERALE**

double impulsion sur la surface du nanocomposite PPy-TiO<sub>2</sub>NPs. Ces deux approches ont été étudiées pour des raisons économiques ainsi que pour la stabilité et la durabilité des propriétés antibactériennes des films. En effet, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>NPs) sont moins coûteuses que les AgNPs. De plus, leur incorporation dans la matrice de PPy conduit à des films plus stables comparativement aux films AgNPs/PPy, où les AgNPs déposées en surface peuvent se détacher avec le temps, entraînant ainsi la perte des propriétés antibactériennes du film. Si l'une ou les deux de ces approches réussissent, elles pourraient, d'une part, diminuer les coûts et, d'autre part, assurer des propriétés antibactériennes durables, supérieures à celles du PPy seul.

# INTRODUCTION GENERALE

## Références

- [1] C.M. Li, C.Q. Sun, W. Chen, L. Pan, Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 474–477. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.10.065>.
- [2] A. Kausaite-Minkstimiene, V. Mazeiko, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 483 (2015) 224–231. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2015.05.008>.
- [3] H. Khan, K. Malook, M. Shah, Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole–bimetallic oxide composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 47680. <https://doi.org/10.1002/APP.47680>.
- [4] X.B. Chen, J.P. Issi, J. Devaux, D. Billaud, The stability of polypyrrole and its composites, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1515–1518. <https://doi.org/10.1023/A:1018570404693/METRICS>.
- [5] J. Wang, N. Hui, Electrochemical functionalization of polypyrrole nanowires for the development of ultrasensitive biosensors for detecting microRNA, *Sensors Actuators B Chem.* 281 (2019) 478–485. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2018.10.131>.
- [6] R.B. Choudhary, S. Ansari, B. Purty, Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PI) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review, *J. Energy Storage* 29 (2020) 101302. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2020.101302>.
- [7] R. Jain, N. Jadon, A. Pawaiya, Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review, *TrAC Trends Anal. Chem.* 97 (2017) 363–373. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2017.10.009>.
- [8] L. Zhang, S. Liu, H. Han, Y. Zhou, S. Hu, C. He, Q. Yan, Studies on the formation process and anti-corrosion performance of polypyrrole film deposited on the surface of Q235 steel by an electrochemical method, *Surf. Coatings Technol.* 341 (2018) 95–102. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.12.034>.
- [9] J. Zhou, Q.F. Lü, J.J. Luo, Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole–based composites, *J. Clean. Prod.* 167 (2017) 739–748. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.196>.
- [10] H.N.M. Ekramul Mahmud, A.K. Obidul Huq, R.B. Yahya, The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review, *RSC Adv.* 6 (2016) 14778–14791. <https://doi.org/10.1039/C5RA24358K>.
- [11] J. Yan, Y. Huang, X. Liu, X.X. Zhao, T. Li, Y. Zhao, P. Liu, Polypyrrole-Based Composite Materials for Electromagnetic Wave Absorption, *Polym. Rev.* 61 (2021) 646–687. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1870490>.
- [12] M. Gniadek, A. Wichowska, M. Antos-Bielska, P. Orłowski, M. Krzyzowska, M. Donten, Synthesis and characterization of polypyrrole and its composites coatings on flexible surface and its antibacterial properties, *Synth. Met.* 266 (2020) 116430. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2020.116430>.

## INTRODUCTION GENERALE

- [13] D.O. Sanchez Ramirez, A. Varesano, R.A. Carletto, C. Vineis, I. Perelshtein, M. Natan, N. Perkas, E. Banin, A. Gedanken, Antibacterial properties of polypyrrole-treated fabrics by ultrasound deposition, *Mater. Sci. Eng. C* 102 (2019) 164–170. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.04.016>.
- [14] F.A.G. Da Silva, J.C. Queiroz, E.R. Macedo, A.W.C. Fernandes, N.B. Freire, M.M. Da Costa, H.P. De Oliveira, Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation, *Mater. Sci. Eng. C* 62 (2016) 317–322. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.01.067>.
- [15] C. Liu, F. yan Chen, Y. bin Tang, P. wei Huo, An environmentally friendly nanocomposite polypyrrole@silver/reduced graphene oxide with high catalytic activity for bacteria and antibiotics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 15211–15225. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-06073-4/METRICS>.
- [16] G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L.H. Dao, Z. Zhang, A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide, *Biomaterials* 25 (2004) 2477–2488. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.09.032>.
- [17] E. Nazarzadeh Zare, M. Mansour Lakouraj, M. Mohseni, Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity, *Synth. Met.* 187 (2014) 9–16. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2013.09.045>.
- [18] B. Bideau, J. Bras, S. Saini, C. Daneault, E. Loranger, Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite, *Mater. Sci. Eng. C* 69 (2016) 977–984. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.08.005>.
- [19] A. El Jaouhari, A. El Asbahani, M. Bouabdallaoui, Z. Aouzal, D. Filotás, E.A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, M. Bazzaoui, A. Albourine, D. Hartmann, Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole, *Synth. Met.* 226 (2017) 15–24. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2017.01.008>.
- [20] F. Liu, Y. Yuan, L. Li, S. Shang, X. Yu, Q. Zhang, S. Jiang, Y. Wu, Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis and antibacterial property, *Compos. Part B Eng.* 69 (2015) 232–236. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2014.09.030>.
- [21] A. Salabat, F. Mirhoseini, M. Mahdieh, H. Saydi, A novel nanotube-shaped polypyrrole–Pd composite prepared using reverse microemulsion polymerization and its evaluation as an antibacterial agent, *New J. Chem.* 39 (2015) 4109–4114. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00175G>.
- [22] S.A. Tafreshinejad, M. Pishvaei, A. Soleimani-Gorgani, Synthesis of antibacterial conductive polypyrrole/titanium dioxide core–shell nanocomposites, *Polym. Sci. - Ser. B* 62 (2020) 137–143. <https://doi.org/10.1134/S1560090420020074/METRICS>.
- [23] M. Maruthapandi, A.P. Nagvenkar, I. Perelshtein, A. Gedanken, Carbon-Dot Initiated Synthesis of Polypyrrole and Polypyrrole@CuO Micro/Nanoparticles with Enhanced Antibacterial Activity, *ACS Appl. Polym. Mater.* 1 (2019) 1181–1186. [https://doi.org/10.1021/ACSAPM.9B00194/SUPPL\\_FILE/AP9B00194\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAPM.9B00194/SUPPL_FILE/AP9B00194_SI_001.PDF).

## INTRODUCTION GENERALE

- [24] S. Ebrahimiasl, A. Zakaria, A. Kassim, S.N. Basri, Novel conductive polypyrrole/zinc oxide/chitosan bionanocomposite: Synthesis, characterization, antioxidant, and antibacterial activities, *Int. J. Nanomedicine* 10 (2015) 217–227. <https://doi.org/10.2147/IJN.S69740>.
- [25] T.N.J.I. Edison, R. Atchudan, N. Karthik, J. Balaji, D. Xiong, Y.R. Lee, Catalytic degradation of organic dyes using green synthesized N-doped carbon supported silver nanoparticles, *Fuel* 280 (2020) 118682. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.118682>.
- [26] A. Hamad, L. Li, Z. Liu, X.L. Zhong, H. Liu, T. Wang, Generation of silver titania nanoparticles from an Ag–Ti alloy via picosecond laser ablation and their antibacterial activities, *RSC Adv.* 5 (2015) 72981–72994. <https://doi.org/10.1039/C5RA16466D>.
- [27] A. Hamad, L. Li, Z. Liu, X.L. Zhong, T. Wang, Picosecond laser generation of Ag–TiO<sub>2</sub> nanoparticles with reduced energy gap by ablation in ice water and their antibacterial activities, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 119 (2015) 1387–1396. <https://doi.org/10.1007/S00339-015-9111-6/METRICS>.
- [28] R. Article, W. Njue, J.K. Kithokoi, S. Swaleh, J. Mburu, H. Mwangi, Issue 2 | 41, *J App Mat Sci Engg Res* 4 (n.d.) 2020. [www.opastonline.com](http://www.opastonline.com) (accessed September 19, 2024).
- [29] J. Zhang, Q. Xu, H. Li, S. Zhang, A. Hong, Y. Jiang, N. Hu, G. Chen, H. Fu, M. Yuan, B. Dai, L. Chu, D. Yang, Y. Xie, Self-Powered Electrodeposition System for Sub-10-nm Silver Nanoparticles with High-Efficiency Antibacterial Activity, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 6721–6730. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.2C01737/SUPPL\\_FILE/JZ2C01737\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.2C01737/SUPPL_FILE/JZ2C01737_SI_001.PDF).
- [30] X. Xie, T.C. Sun, J. Xue, Z. Miao, X. Yan, W.W. Fang, Q. Li, R. Tang, Y. Lu, L. Tang, Z. Zha, T. He, Ag Nanoparticles Cluster with pH-Triggered Reassembly in Targeting Antimicrobial Applications, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 2000511. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202000511>.
- [31] I. Shohat, D. Mandler, Deposition of Nickel Hydroxide Structures Using the Scanning Electrochemical Microscope, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 995–999. <https://doi.org/10.1149/1.2054870/XML>.
- [32] W. Li, J.A. Virtanen, R.M. Penner, Nanometer-scale electrochemical deposition of silver on graphite using a scanning tunneling microscope, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1181–1183. <https://doi.org/10.1063/1.107398>.
- [33] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 377–386. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00683-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00683-7).

# *Chapitre I*

## *Etude bibliographique*

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Les infections bactériennes représentent un défi croissant pour la santé publique mondiale, en raison de l'émergence de résistances aux antibiotiques. Cette situation a entraîné une augmentation des infections difficiles à traiter, menaçant la vie des patients et surchargeant les systèmes de santé. Pour relever ce défi, des solutions novatrices sont nécessaires, notamment dans le développement de nouveaux matériaux antimicrobiens et de technologies avancées. Les nanomatériaux, tels que les nanoparticules d'argent et les oxydes métalliques, sont particulièrement prometteurs en raison de leurs propriétés uniques qui permettent de cibler et de détruire les bactéries sans provoquer de résistance. Le développement de ces approches constitue une réponse efficace à la menace croissante des infections bactériennes à l'échelle mondiale.

Dans ce chapitre, nous examinerons en détail les divers matériaux utilisés ainsi que les composites qui en résultent, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques et les différentes stratégies d'optimisation de leurs propriétés antibactériennes.

## **I. matériaux de base**

### **I.1 polymères conducteurs**

Les polymères sont des macromolécules à longue chaîne composées de molécules plus petites (monomères) qui peuvent être reliées entre elles de différentes manières pour produire diverses microstructures telles que des chaînes linéaires, des chaînes ramifiées, des réseaux densément interconnectés, etc. Ils constituent depuis longtemps un sujet de recherche essentiel dans les universités et l'industrie [1]. Par définition, les polymères sont des isolants puisqu'ils ne conduisent pas l'électricité. Cependant, ils présentent des avantages significatifs dans les applications électroniques. Les fils de cuivre sont généralement recouverts de polymères pour éviter les courts-circuits en raison de leur propriété isolante [2]. Cependant, la découverte de polymères conducteurs par Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid et Alan Heeger a changé la perception des polymères. Il existe de nombreux composés organiques conducteurs, découverts par K. Bechgaard (Copenhague) et Jérôme (Paris), qui sont bien connus pour leur nature supraconductrice à des températures relativement élevées ( $T_c$  d'environ 10 K). Il s'agit de donneurs organiques composés de grands systèmes d'électrons délocalisés qui se solidifient en piles de pièces de monnaie et de sels d'accepteurs inorganiques [3–6].

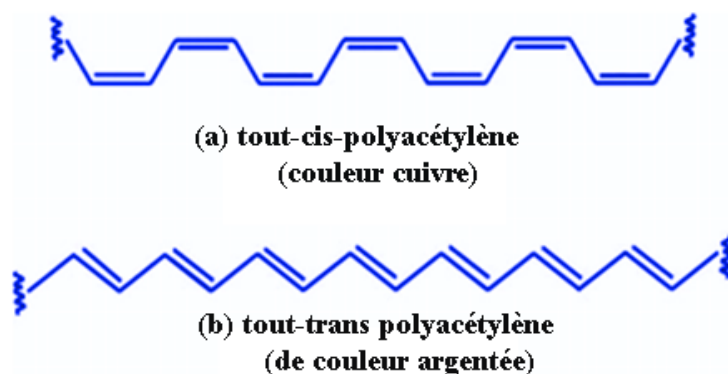
En 1958, Natta et ses collaborateurs se sont intéressés au polyacétylène (PA) en polymérisant l'acétylène dans l'hexane à l'aide de catalyseurs ( $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ti}(\text{OPr})_4$  (Et=éthyl, Pr=propyl)) [7].



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Malgré sa structure régulière et sa nature hautement cristalline, le matériau obtenu était une poudre insoluble, sensible à l'air, noire et infusible. Shirakawa et ses collègues ont adapté la méthode au début des années 1970 pour produire des flammes bien définies de PA. Shirakawa a fait une découverte importante en introduisant du  $Ti(OBu)_4$  puis de  $Et_3Al$  dans une petite quantité de toluène dans un environnement passif. La solution a été vieillie pendant 45 minutes à  $20^\circ C$  avant d'être refroidie à  $-78^\circ C$ . La cuve de réaction a été mise sous vide et du gaz acétylène a été introduit et autorisé à réagir avec un film de catalyseur qui s'était déjà formé sur les parois de la cuve de réaction. Il y a eu formation instantanée d'un film de PA [5]. L'acétylène gazeux n'ayant pas réagi a été évacué pour contrôler la réaction. Cette méthode a permis d'obtenir un film tout-cis-PA de couleur cuivre avec un rendement de 95 %. En conduisant la réaction dans du n-hexadécane à  $150^\circ C$ , la technique de Shirakawa a permis la production d'un tout-trans-PA argenté, comme illustré à la figure I.1.

L'PA était déjà connu comme une poudre noire jusqu'à ce que Shirakawa MacDiarmid pour fabriquer un film argenté à partir d'acétylène en 1974. (K. Ziegler et G. Natta, prix Nobel de chimie 1966). Ce n'est pas un conducteur, malgré son aspect métallique [3].



**FIGURE I.1** Polyacétylène tout-cis et tout-trans et Heeger ont utilisé un catalyseur Ziegler-Natta

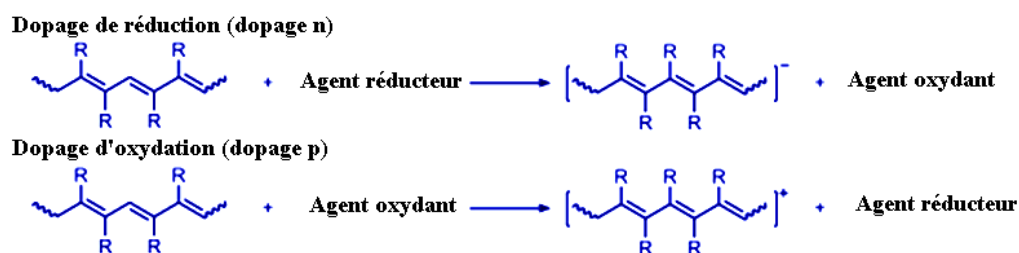
### **I.1.1 Caractéristiques structurales et mécanisme de conduction**

Dès la découverte des polymères conducteurs, un modèle de conduction du courant électrique sur ces types de systèmes a naturellement été souhaité. Par exemple, il était intéressant de constater que seuls les polymères modifiés par d'autres substances chimiques, appelées dopants, étaient les seuls à pouvoir conduire l'électricité, alors que leurs homologues non

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

modifiés étaient des isolants électriques ; ce comportement était quelque peu similaire au dopage de type n et p sur les semi-conducteurs classiques. En outre, il a été noté que la conjugaison des doubles liaisons ( $\pi$ -conjugaison) était une caractéristique essentielle de ce système ; néanmoins, comme les polymères  $\pi$ -conjugués non dopés étaient des isolants, cette délocalisation n'était pas la seule caractéristique responsable de la conduction électrique. Progressivement, les recherches sur ce sujet ont permis de conclure que le dopage n'était pas seulement indispensable à la présence de porteurs de charge, mais que dans la plupart des systèmes connus, il procédait soit par un processus d'oxydoréduction. Ce processus d'oxydoréduction (figure 1.2) peut suivre l'un des deux scénarios suivants [8] :

1. Le polymère de base est réduit pendant la réaction d'oxydoréduction, ce qui signifie qu'il a reçu des électrons d'un agent réducteur (dopage de charge négative ou dopage n).
2. Le polymère de base est oxydé pendant la réaction d'oxydoréduction, ce qui signifie qu'il a donné des électrons à un agent oxydant (dopage de charge positive ou dopage p).



**FIGURE I.2** Dopage redox de polymères conjugués.

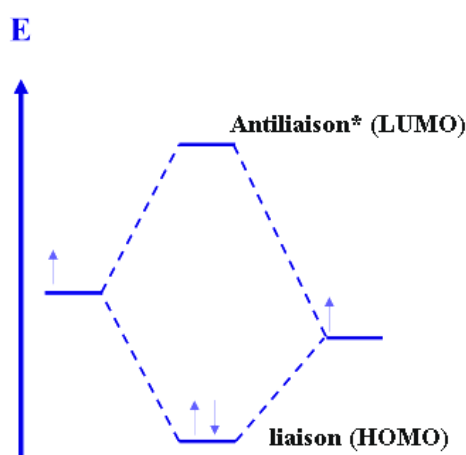
Le dopage redox des polymères conjugués permet la conduction de l'électricité à l'intérieur de la structure du polymère grâce à l'introduction de charges électriques dans le système. Il est important de remarquer que tous les processus d'oxydoréduction se produisent par paires ; par conséquent, le mécanisme exact des réactions de réduction ou d'oxydation dépend de l'identité du polymère et de l'agent de réduction. Cette dépendance est due à des facteurs spécifiques tels que les valeurs thermodynamiques des potentiels d'électrode standard du polymère et de l'agent d'oxydoréduction :  $E_0$ , les conditions du milieu réactionnel : solvant, concentration des réactifs, solubilité des réactifs, pH, présence d'autres espèces chimiques, etc. et la structure du polymère : degré de polymérisation, ramification, réticulation, dispersion, etc. Indépendamment de cela, l'idée générale est que les réactions d'oxydoréduction introduisent des charges dans la structure du polymère, par ailleurs neutre, sous la forme d'électrons supplémentaires, qui occupent des orbitales moléculaires supplémentaires, généralement des états d'énergie plus élevés, au sein du polymère, ou d'un

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

déficit en électrons, qui permet à des orbitales moléculaires d'états d'énergie plus bas de devenir inoccupées, au sein du polymère[9].

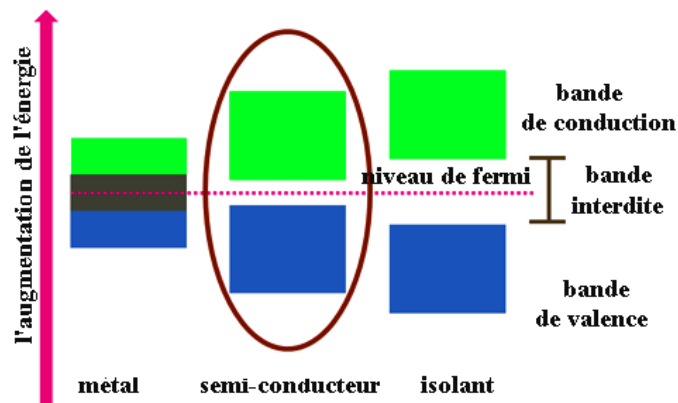
Dans certains cas, il est également possible de doper les polymères par d'autres mécanismes pour obtenir des substrats conducteurs ; par exemple, pour les polymères conjugués avec des groupes acides, il est parfois possible de protoner/déprotoner ces groupes pour ajouter/supprimer des charges par l'intermédiaire de l'ion proton [10].

Une première approche intuitive pour expliquer la conductivité de ces substrats est que les électrons ont une mobilité libre sur le matériau en vrac comme dans les métaux. Cependant, ce n'est pas le cas, et l'explication repose sur la compréhension de certains concepts de base de la théorie des orbitales moléculaires et de la théorie des bandes insolides. Selon la théorie des bandes et la théorie des orbitales moléculaires, dans tout composé chimique, les orbitales atomiques de valence de tous les atomes du composé (fonctions d'onde mathématiques pour le comportement des électrons) se combinent par superposition linéaire pour former un nombre égal d'orbitales moléculaires (là encore, fonctions d'onde mathématiques pour le comportement des électrons). Les différentes combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'origine forment naturellement des orbitales moléculaires d'énergie différente les unes des autres. Dans les petites molécules, ces orbitales sont réparties entre orbitales liantes et orbitales antiliantes (figure 1.3). Il est important de noter que la génération de combinaisons linéaires pour former les orbitales moléculaires est régie par la symétrie du système, et naturellement que les combinaisons restent des solutions valides aux contraintes imposées par l'équation de Schrödinger pour le système [11].



**FIGURE I.3** Représentation de la formation des orbitales moléculaires sur une petite molécule.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



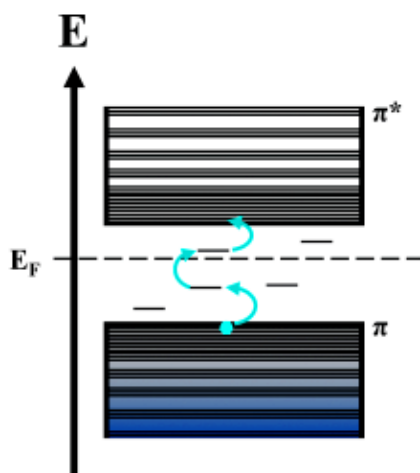
**FIGURE 1.4** Représentation de la structure de bande pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

Les matériaux qui présentent des interactions de liaison beaucoup plus importantes, comme les métaux et les solides cristallins, peuvent être traités de la même manière que les petites molécules ; néanmoins, la complexité de ces matériaux fait qu'il est impossible de les modéliser par une simple combinaison linéaire d'orbitales moléculaires. En revanche, pour ces systèmes cristallins, il est possible de profiter de la périodicité de leur structure, et du fait que les électrons se délocalisent, pour construire des solutions à leurs équations de Schrödinger en considérant que l'aspect de chaque petit groupe d'atomes se répète à l'infini à travers le cristal. Ces solutions sont appelées fonctions de Bloch, et ce sont des équations vectorielles qui permettent de calculer l'énergie des différents états électroniques (orbitales) à travers le réseau, qui dans le cas des matériaux cristallins forment des bandes continues de niveaux d'énergie [11].

Avec ce modèle, les diagrammes présentant les niveaux d'énergie continus sont illustrés à la figure 1.4. Dans ces diagrammes, tous les matériaux présentent deux bandes, la bande de valence qui est remplie d'électrons et contient l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et la bande de valence qui peut contenir l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). La différence entre un métal, un semi-conducteur et un isolant est la distance énergétique entre les bandes de conduction et de valence, également appelée bande interdite. Un isolant, par exemple, a une grande bande interdite ( $>3$  eV), de sorte qu'aucun électron ne peut sauter dans la bande de conduction. En revanche, les métaux n'ont pas de bande interdite et les électrons peuvent donc se déplacer librement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui est typique de tous les conducteurs. Les semi-conducteurs, qui ont une petite bande interdite, constituent un cas intermédiaire et permettent le flux d'électrons dans certaines conditions [11].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Selon la théorie des orbitales moléculaires et la théorie des bandes, les polymères  $\pi$ -conjugués sont des systèmes isolants car il existe une large bande interdite entre la bande de valence (liaison : orbitales  $\pi$ ) et la bande de conduction (anti-liaison : orbitales  $\pi^*$ ) ; cependant, dans les polymères conducteurs, des conditions supplémentaires interviennent dans la conduction des porteurs chargés (formés par des processus d'oxydoréduction, comme décrit précédemment, par exemple). Tout d'abord, et c'est moins important, l'écart énergétique entre les orbitales liantes et non liantes dans les polymères  $\pi$ -conjugués diminue lorsque le degré de polymérisation augmente ; par conséquent, la conduction est facilitée dans les polymères ayant des degrés de polymérisation élevés. Deuxièmement, le dopage du polymère permet non seulement la présence de charges supplémentaires (plus d'électrons dans le dopage n et plus de trous dans le dopage p), mais cette oxydation/réduction partielle du substrat polymère  $\pi$ -conjugué peut créer des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite avec lesquels les porteurs de charge peuvent finalement atteindre la bande de conduction et transmettre le courant électrique à travers la conjugaison à double liaison (figure 1.5). Enfin, la troisième condition qui permet la conduction est que les porteurs de charge sur les polymères  $\pi$ -conjugués ne sont pas des électrons, mais d'autres entités [10,12,13].



**FIGURE 1.5** Représentation de la structure de bande pour un polymère conducteur avec des états intermédiaires à l'intérieur de la bande interdite.

Malgré la délocalisation causée par la conjugaison  $\pi$  sur ces types de polymères, les électrons sont toujours fortement liés aux atomes de leurs liaisons, ce qui est différent des métaux dans lesquels les électrons sont considérés comme ayant une plus grande mobilité [14]. Cela pose

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

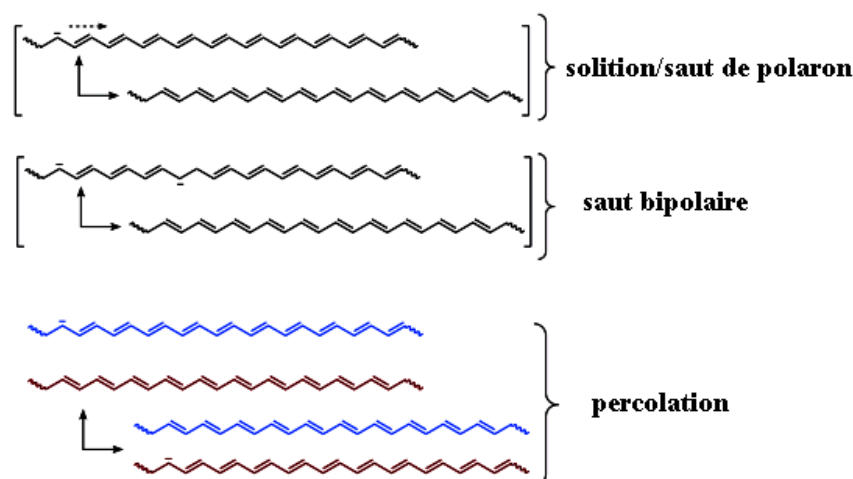
un problème pour comprendre le mécanisme de conduction, car même lorsqu'un surplus de charge est introduit dans le système par le dopage, ces électrons/trous ne peuvent pas se déplacer facilement et ne peuvent donc pas transporter de courant électrique par eux-mêmes. Au lieu de cela, les polymères conducteurs s'appuient sur trois types de porteurs de charge : les solitons, les polarons et les bipolarons, dont le comportement est régi par les interactions entre les particules chargées dans le système (électrons/trous par le dopage) et les vibrations intrinsèques au réseau cristallin (phonons) [15–17].

Ce type de conduction, bien que compliqué à rationaliser, implique que la charge électrique transportée sur les polymères conducteurs est dispersée dans tout le réseau du matériau grâce aux interactions entre les charges excédentaires (électrons/trous dus au dopage) et les phonons. Ce phénomène peut être conceptualisé et simplifié comme une migration de charge par des sauts à travers les chaînes de polymères individuelles et entre les chaînes de polymères (figure 1.6) [10,18].

Il est important de noter que lorsqu'un dopage suffisant est atteint dans certains systèmes polymères, ces derniers peuvent commencer à se comporter comme un métal dans lequel une délocalisation complète (mer de Fermi) des charges peut être observé. Cependant, dans les polymères, les polarons et les bipolarons de cette mer de délocalisation sont les entités responsables de la conduction électrique [16].

Comme ce mécanisme de conduction est privilégié dans ces systèmes, toute distorsion du réseau de polymères peut modifier de manière significative la conduction électrique de n'importe quel système. Par exemple, le degré de polymérisation, la cristallinité, la dispersité, les variations d'hybridation pendant la polymérisation, la température et le degré de dopage influencent tous la conduction électrique d'un système donné qui peut se comporter comme un métal, un semi-conducteur ou un isolant [10,16,19]. Bien que cela puisse sembler un inconvénient, la recherche a profité de ces caractéristiques pour trouver des polymères conducteurs et semi-conducteurs à partir d'un choix limité de monomères. Pour illustrer cela, nous examinerons dans les sections suivantes des exemples de polymères conducteurs parmi les plus importants et leurs applications potentielles.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



**FIGURE I.6** Migration des charges à saut dans les polymères conducteurs. Les solitons, les polarons et les bipolarons sont responsables de cette migration de charge [18].

### I.1.2 Les différents types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de polymères conducteurs basés sur des structures conjuguées : les polymères conducteurs extrinsèques, également appelés composites conducteurs, les polymères conducteurs ioniques et les polymères conducteurs intrinsèques (qui, en réalité, nécessitent un dopage pour devenir conducteurs).

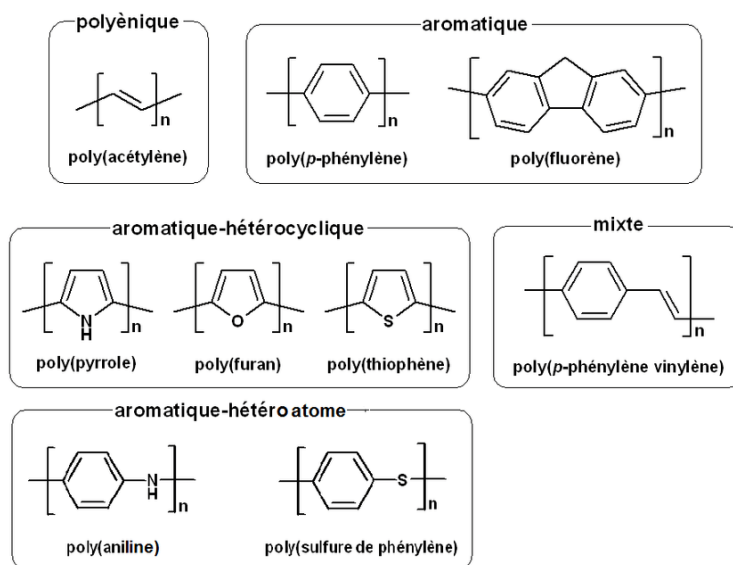
Les polymères conducteurs extrinsèques sont constitués d'une matrice polymère isolante dans laquelle sont dispersées des particules conductrices telles que des métaux, des polymères intrinsèques [20], ou du carbone [21], augmentant ainsi la conductivité électronique. Ce phénomène est dû à la percolation [22] des particules conductrices lorsque leur concentration dépasse un seuil critique [23]. De plus, ces matériaux peuvent devenir conducteurs sous l'effet de la pression, facilitant ainsi le transfert des charges. Ils sont souvent utilisés dans les dispositifs électroniques, les emballages et les revêtements antistatiques.

Les polymères conducteurs ioniques, quant à eux, se caractérisent par une conductivité ionique élevée mais une faible conductivité électronique. Lorsque l'ion transporté est un proton, on les appelle polymères conducteurs de protons, comme ceux utilisés dans les membranes des piles à combustible. Ces polymères servent également d'électrolytes solides [24].

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent une chaîne principale conjuguée (d'où leur appellation de polymères  $\pi$ -conjugués), caractérisée par l'alternance de liaisons simples et doubles, ce qui permet la formation d'un réseau d'électrons  $\pi$  délocalisés responsable de la

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

conduction électronique. La conductivité, de type polaronique, est généralement associée à une faible mobilité des porteurs de charge (électrons ou trous, selon le type de conductivité n ou p). Les polymères conducteurs intrinsèques peuvent être classés en différentes catégories : les systèmes polyéniques, aromatiques, hétérocycliques aromatiques, ou mixtes (par exemple aromatiques-vinyléniques) [25] (voir figure 1-1).

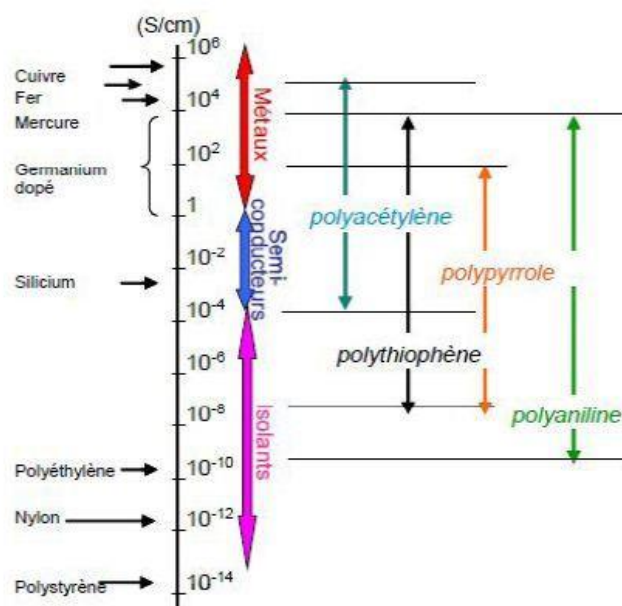


**FIGURE I.7** Exemples des polymères conducteurs  $\pi$ -conjugués à l'état neutre.

Pour améliorer leur conductivité électrique, ces polymères doivent être dopés avec des atomes accepteurs ou donneurs d'électrons. Le niveau de dopage influence fortement leur conductivité, qui peut atteindre  $10^4$  S.cm<sup>-1</sup> pour des polymères tels que le polyparaphénylène et le polyparaphénylènevinylène, bien que celle du cuivre atteigne  $10^6$  S.cm<sup>-1</sup> (voir figure 12).



# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



**FIGURE I.8** Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante [26].

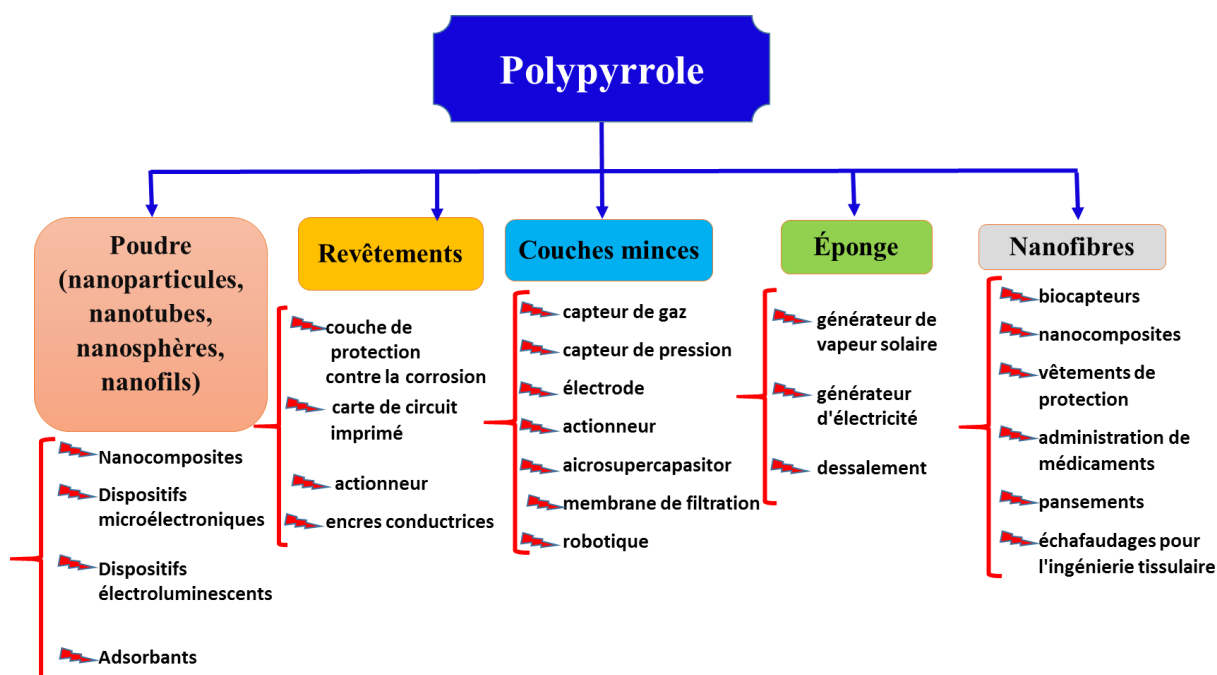
Parmi les polymères conducteurs électroniques, le polypyrrole est l'un des plus utilisés ces dernières années, en raison de ses caractéristiques attractives telles qu'une conductivité électrique relativement élevée, une bonne stabilité à l'air et en milieu aqueux, sa compatibilité environnementale, sa biocompatibilité, ainsi que la facilité de sa synthèse. Il permet également la création d'homopolymères ou de composites aux propriétés mécaniques optimisées. Le polypyrrole, stable à l'état oxydé, présente aussi des propriétés rédox intéressantes [27]. Comparé à d'autres polymères hétéroaromatiques, tels que le thiophène ou le furane, il présente un potentiel d'oxydation relativement faible et peut être électropolymérisé en présence d'eau, contrairement au thiophène. De plus, le monomère pyrrole est bien soluble dans les milieux aqueux, et ses propriétés mécaniques surpassent celles d'autres polymères conducteurs, comme la polyaniline [28].

## I.2 Polypyrrole

Le PPy est un polymère conducteur (CP) hétérocyclique et chargé positivement qui contient de l'azote sous sa forme oxydée et qui perd sa conductivité et sa charge en cas de suroxydation. [29,30] En outre, le PPy est électroactif dans un électrolyte organique et dans des solutions aqueuses.[31] En outre, le PPy est connu pour sa non-toxicité et sa biocompatibilité [32,33] et il est utilisé dans un large éventail d'applications (par exemple, supercondensateurs/électrodes, nanocomposites, capteurs de gaz, biocapteurs, délivrance de

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

médicaments, vêtements de protection, revêtements anticorrosion, actionneurs et adsorbants pour l'élimination des métaux lourds et des colorants [30,34–37]. La figure 2 présente quelques-unes des formes générales de PPy et leurs applications, avec différentes morphologies.

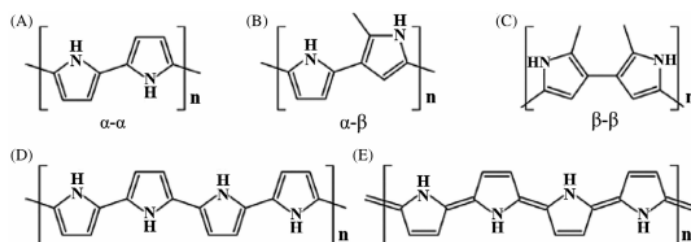


**FIGURE I.9** Formes générales de PPy et leurs applications.

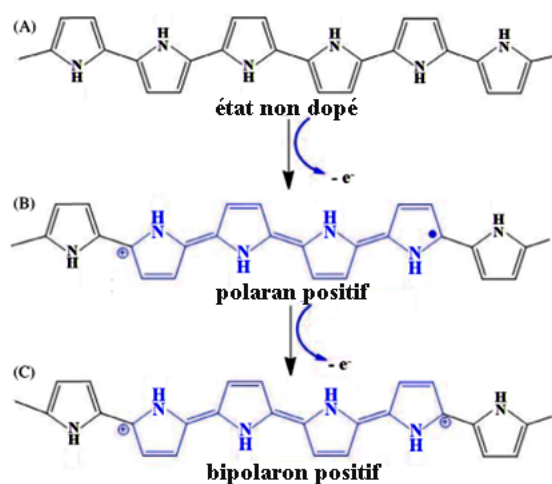
## I.2.1 Chimie du polypyrrole

Les unités monomères des chaînes de PPy sont principalement liées aux positions  $\alpha$ - $\alpha$  (Figure 4A) ; néanmoins, une quantité minimale de monomère pyrrole(Py) est liée aux positions  $\alpha$ - $\beta$  et  $\beta$ - $\beta$  (Figure 4B,C) [38]. Le PPy est conducteur en raison de l'alternance de liaisons simples et doubles, qui conduit à une certaine délocalisation de la densité d'électrons dans la molécule [38]. Cependant, à l'état non dopé (neutre), le PPy est un isolant avec une large bande interdite d'environ 3,16 eV [39]. Le dopage chimique ou électrochimique peut être utilisé pour améliorer la conductivité du PPy. Pendant le dopage, le PPy est oxydé et un électron  $\pi$  est retiré de la chaîne neutre du PPy, ce qui modifie sa structure de benzénoïde (aromatique) à une forme quinoïde (figure 4D, E). Par la suite, un polaron se forme (figure 5B) et, en poursuivant l'oxydation, un deuxième électron est éliminé de la chaîne PPy, ce qui conduit à la formation d'un bipolaron doublement chargé (figure 5C). Après dopage, le PPy est transformé en un complexe ionique composé de cations et de contre-ions incorporés [38,39].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



**FIGURE I.10** (A-C) Unités monomères possibles se liant dans le PPy, (D) formes benzénoïdes et (E) formes quinoïdes du PPy [38].



**FIGURE I.11** Polypyrrole à l'état non dopé (a), (b) polaron et (c) bipolaron [39].

### I.2.2 Synthèse du polypyrrole

Le PPy peut être facilement préparé en solution et présente une conductivité électrique unique, une bonne stabilité à température ambiante et une propriété de redox unique [40,41]. Le PPy peut être synthétisé par polymérisation oxydative du monomère Py dans des solvants organiques (acétonitrile et carbonate de propylène) et des milieux aqueux (eau et solution acide) en présence de chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3$ ), de persulfate d'ammonium (APS) ou d'autres agents oxydants [42,43]. La polymérisation oxydative est considérée comme la plus ancienne réaction de polymérisation utilisée pour obtenir des polymères conjugués.<sup>7</sup> La polymérisation oxydante peut être réalisée par voie chimique, électrochimique ou ultrasonique [43,44]. Les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées pour le PPy sont la polymérisation chimique et électrochimique [45,46]. Récemment, la polymérisation du PPy assistée par irradiation ultrasonique a également suscité l'intérêt des chercheurs [47–49]. Les autres méthodes de synthèse du PPy comprennent la polymérisation en phase vapeur

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

(VPP), l'électrofilage, la polymérisation par microémulsion, la polymérisation mécano-chimique et la photopolymérisation.

La figure 6 présente les grandes lignes des méthodes de synthèse des PPy. Cependant, la polymérisation par oxydation chimique est la méthode préférée pour les applications industrielles en raison de sa capacité à produire une quantité massive de PPy et diverses structures de PPy (c'est-à-dire des nanoparticules, des nanofibres, etc.) [50,51].

Le tableau 1 présente les différentes voies de synthèse du PPy.



**FIGURE I.12** Quelques méthodes de synthèse du polypyrrole.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

**Tableau I.1** : différente voies de synthèse du polypyrrole

METHODE DE SYNTHESE	MATIERE PREMIERE	FORME DU PRODUIT	REF	
<b>POLYMERISATION CHIMIQUE PAR OXYDATION</b>	Py, FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, éthanol, chlorure de calcium anhydre, alginate de sodium	Éponge	[52]	
	Py, FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, colorant Safranin, MO, HCl, éthanol	Globulaire, nanofibre, nanotube	[38]	
	Py, FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, Safranin (chlorure de 3,7-diamino-2,8-diméthyl-5-phénylphénazinium ; Safranin T, Basic Red 2) et phénosafranine (chlorure de 3,7-diamino-5-phénylphénazinium), HCl, éthanol	Nanofibre, nanotube	[53]	
	Py, FeCl <sub>3</sub> , APS, SDS	Particules	[54]	
	Py, FeCl <sub>3</sub> , PTSA	Film	[55]	
	Py, APS, L-MGA, CSA, PTSA, HCl, AA, DMPA	Nanofibre	[56]	
	Py, FeCl <sub>3</sub>	Nanoparticule	[57]	
	Py, IC, KC, APS, méthanol, lames de verre ITO	Film	[32]	
	Py, FeCl <sub>3</sub> , acide chromique, acétone, méthanol, substrat de verre	Film mince	[58]	
	Py, APS, TiO <sub>2</sub>	Nanosphere	[59]	
	Py, APS, PVDF, acetone, HCl	Nanoparticule	[60]	
	Py, APS, L-MGA, D-MGA, L-MDGA, éthanol	Nanotube, nanofibre	[61]	
	Py, APS, CTAB, LA, AgNO <sub>3</sub>	Nanorod	[62]	
	Py, APS, CSA	Film mince	[63]	
	<b>RAYONNEMENT ULTRASONIQUE (SONOCHIMIQUE) ASSISTE</b>	Py, FeCl <sub>3</sub> , MO, EO, HCl, éthanol	Nanotube	[65]
<b>POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE</b>		Py, TEABF <sub>4</sub> , acétonitrile, trioxyde de chrome, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Nanorod	[66]
		Py, IC, KC, APS, méthanol, lames de verre ITO	Film	[32]
Py, LiClO <sub>4</sub> , p-toluènesulfonate de tétraéthylammonium, N-[3(triméthoxysilyl)propyl]pyrrole (organosilane), acétonitrile, toluène, dichlorométhane		Film	[67]	
Py, NaClO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NaBF <sub>4</sub> , CTAB, PVP, SDS, acétone		Film mince	[68]	
Py, LiClO <sub>4</sub>		Film mince	[69]	

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	Py, KCl	Film mince	[70]
	Py, NSA, polystyrène sulfonate, n-a-Si:H comme couche de séparation de charge, i-a-Si:H comme couche photoabsorbante	Film mince	[71]
	Py, sulfonate de β-naphtalène, substrats en verre/ITO, couche photoabsorbante CdTe	Film mince	[72]
<b>RAYONNEMENT ULTRASONIQUE (SONOELECTROCHIMIQUE) - ASSISTE</b>	Py, KCl, HCl, NaDBS (sonoélectrochimique)	Couche mince	[73]
<b>POLYMERISATION EN PHASE VAPEUR (VPP)</b>	Py, FeCl <sub>3</sub>	Couche mince	[74]
	Py, APS, CTAB, éthanol, verre recouvert d'ITO, plaquette de silicium	Couche mince	[75]
	Py, FeCl <sub>3</sub> , alcool méthylique, substrat de verre	Film mince	[76]
	Py	Film mince	[77]
<b>ÉLECTROFILAGE</b>	Py, substrats de verre et de silicium	Film mince	[78]
	Py, APS, NaDEHS, CHCl <sub>3</sub> , méthanol, PEO	Nanofibre	[34]
	Py, APS, DBSA	Fibre	[79]
<b>POLYMERISATION EN MICROEMULSION</b>	Py, CTAB, SDS, KPS	Nanosphère, nanofibre	[80]
	Py, FeCl <sub>3</sub> , n-pentanol, n-décane, SDS	Nanoparticules	[81]
	Py, HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SDS	Nanoparticule	[82]
<b>POLYMERISATION MECANO-CHIMIQUE</b>	Py, SDS, KPS	Nanofibre	[83]
	Py, APS, acétone, hydrate d'hydrazine	Nanoparticules	[42]
	Py, KPS	Nanosphère	[84]
<b>PHOTOPOLYMERISATION</b>	Py, APS, méthanol, substrat de saphir	Film mince	[85]
	Py, FeCl <sub>3</sub> , APS, PTSA, sel de sodium de PTSA, DBSA, NADEHS, CSA	Couche mince	[86]

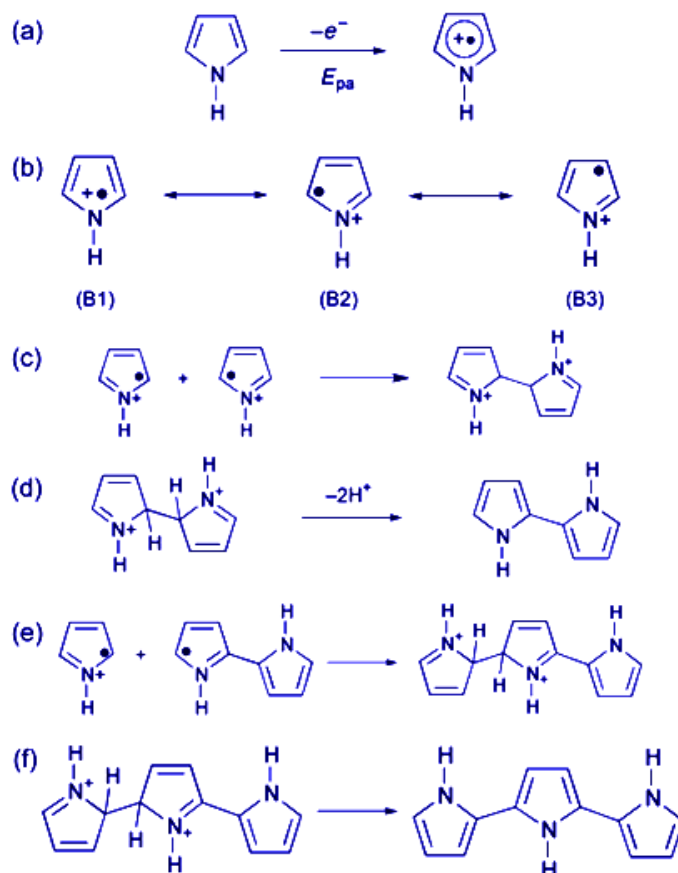
### I.2.3 Mécanisme de polymérisation électrochimique

Des chercheurs ont étudié le mécanisme de polymérisation du PPy. Le processus de polymérisation étant rapide, il est difficile de l'étudier étape par étape. Différents modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de polymérisation du PPy [75]. Cependant, il n'y a pas de consensus sur le mécanisme correct. Le mécanisme Diaz est le plus fréquemment utilisé par les chercheurs [53].

La première étape est l'oxydation des monomères de pyrrole. Lorsque la polymérisation commence, les monomères proches de l'électrode sont oxydés. La figure 10.4 illustre la

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

réaction d'oxydation des monomères de pyrrole. Après l'oxydation du monomère pyrrole, le radical cation forme plusieurs structures différentes car les électrons non appariés ne sont pas localisés sur l'atome d'azote mais sur les atomes de carbone de l'anneau. Figure 10.4(b)



**FIGURE I.13** (a) Oxydation du monomère pyrrole. (b) Radicaux cation pyrrole. (c) Combinaison de deux radicaux cation pyrrole. (d) Déprotonation du dimère. (e) Formation d'un trimère de pyrrole. (f) Déprotonation du trimère de pyrrole [75].

### I.2.4 Applications du polypyrrole

Le polypyrrole se distingue par sa stabilité, sa simplicité de synthèse [87] et son coût relativement faible [88], ainsi que par sa capacité à s'intégrer à divers substrats et sa conductivité électrique notable. Ces propriétés ont permis son utilisation dans un large éventail de domaines industriels. Il est notamment exploité dans la conception de biosenseurs, de piles et batteries rechargeables [89–92], ainsi que pour la protection contre la corrosion [93], la production de films d'emballage antistatiques [94], les écrans de protection électromagnétiques, les textiles conducteurs, le plaquage électrique, et les catalyseurs. Par

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

ailleurs, le polypyrrole présente un potentiel significatif pour des applications médicales, en particulier dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs [95].

### **I.3 Nanoparticules**

Une nanoparticule est une particule extrêmement petite dont les dimensions sont généralement comprises entre 1 et 100 nanomètres (1 nanomètre =  $10^{-9}$  mètres). En raison de leur taille nanométrique, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques qui diffèrent souvent de celles des matériaux à l'échelle macroscopique. Ces propriétés comprennent une surface spécifique élevée, une réactivité chimique accrue, et dans certains cas, des effets quantiques qui influencent le comportement électronique et optique des particules.

Les nanoparticules sont largement utilisées dans divers domaines tels que la médecine (pour la délivrance ciblée de médicaments), l'électronique (dans les dispositifs nanotechnologiques), les matériaux (pour renforcer les propriétés des composites), et l'environnement (par exemple, dans la dépollution). Les exemples courants de nanoparticules incluent l'or, l'argent, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

#### **I.3.1 Nanoparticules d'argent (AgNPS)**

Parmi les nombreux métaux différents utilisés dans la préparation des nanoparticules, les métaux de transition suscitent un grand intérêt, notamment pour leur activité catalytique [96]. L'argent est l'un des plus étudiés dans la littérature, principalement pour le développement de nouvelles méthodologies de préparation de nanoparticules et aussi parce qu'il s'agit d'un matériau technologique important [96]. L'argent présente des propriétés uniques normalement attribuées aux métaux nobles (excellente conductivité, stabilité chimique et activité catalytique) et d'autres caractéristiques qui peuvent être contrôlées par la taille des nanoparticules, leur distribution de taille et leur forme, avec un coût de production acceptable. Par conséquent, il est très intéressant d'améliorer les procédés pour obtenir des dispersions d'AgNPs à grande échelle [96].

L'argent est connu pour son activité antibactérienne depuis la Grèce antique. Plus récemment, des nanoparticules magnétiques d'argent (AgNP) ont été synthétisées [97,98] et présentent une activité antimicrobienne.

Ces matériaux contenant de l'argent peuvent être utilisés en médecine, par exemple pour réduire l'inflammation dans le traitement des brûlures [99] et de l'arthroplastie [100], ainsi



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

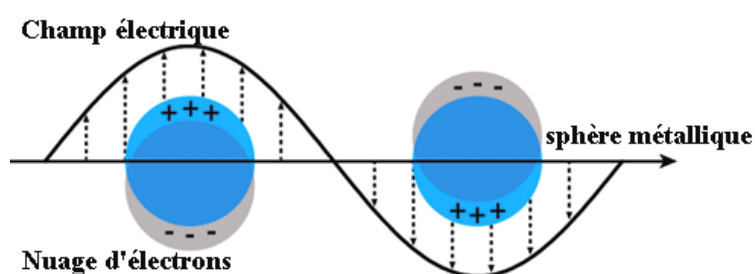
que pour prévenir la colonisation bactérienne sur les prothèses [101], les cathéters [102,103], les matériaux en acier inoxydable [104] et la peau humaine [105]. Les matériaux contenant de l'argent peuvent être utilisés pour éliminer les micro-organismes sur les tissus textiles [106] ou pour le traitement de l'eau [107]. Les AgNP d'argent présentent également une activité protectrice pour les cellules infectées par le VIH [108].

### **I.3.1.1 Propriétés des nanoparticules d'argent**

Le passage de l'état massif à l'échelle nanométrique entraîne l'émergence de nouvelles propriétés et caractéristiques. Dans ce qui suit, nous donnerons un aperçu de l'influence de la taille des nanoparticules sur certaines de ces propriétés.

#### **I.3.1.1.1 Propriétés optiques**

L'intérêt pour l'utilisation des propriétés optiques des nanoparticules d'argent en tant que composants fonctionnels dans divers produits et capteurs ne cesse de croître. Contrairement à de nombreux colorants et pigments, les nanoparticules d'argent se distinguent par leur capacité exceptionnelle à absorber et diffuser la lumière. Leur couleur varie en fonction de la taille et de la forme des particules. Cette forte interaction avec la lumière est due à une oscillation collective des électrons de conduction à la surface du métal, excitée par la lumière à certaines longueurs d'onde spécifiques (figure I.3). Ce phénomène, appelé résonance plasmonique de surface (SPR), confère aux nanoparticules d'argent des propriétés de diffusion et d'absorption particulièrement marquées [109].



**FIGURE I.14** Résonance plasmonique de surface, où les électrons libres d'une nanoparticule métallique oscillent en raison d'un couplage intense avec une longueur d'onde précise de la lumière incidente [110].

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.3.1.1.2 Propriétés électriques**

Les électrons ne pouvant se déplacer librement au niveau nanométrique et leur mouvement étant restreint, ce confinement à l'échelle nanométrique a entraîné des modifications des propriétés électriques, comme le fait que les matériaux conducteurs/semi-conducteurs en vrac se comportent comme des supraconducteurs ou des conducteurs à l'échelle nanométrique. De même, le nano-or et le nano-argent (d'une taille inférieure à 10 nm) ne peuvent pas conduire l'électricité [111].

### **I.3.1.1.3 Propriétés magnétiques**

Dans les nanomatériaux magnétiques, chaque spin agit comme un minuscule aimant. L'interaction entre les spins voisins est principalement régie par l'échange de spin. En général, la majorité des matériaux ont un  $j < 0$ , ce qui les rend nanomagnétiques, qu'ils soient paramagnétiques ou diamagnétiques. Dans le cas des matériaux paramagnétiques, les nanoparticules superparamagnétiques reviennent à une magnétisation nulle après une faible interaction entre les moments individuels [111].

### **I.3.1.1.4 Propriétés mécaniques**

Au niveau nanométrique, les matériaux subissent des modifications significatives de leurs propriétés mécaniques, telles qu'une augmentation du module de Young et une résistance à la traction jusqu'à quatre fois supérieure. La déformation plastique est réduite, tandis que la dureté et la fragilité augmentent. On observe également des déformations plus prononcées au niveau des joints de grains, une réduction de l'allongement, une moindre densité des dislocations, ainsi qu'un raccourcissement de la distance entre les moments de dislocation [111].

### **I.3.1.1.5 Propriétés surfaciques**

Les propriétés dominées par la surface, telles que le point de fusion, la vitesse de réaction, l'action capillaire et l'adhésion, sont contrôlées par leur surface et, en raison de la surface élevée des nanomatériaux, ces propriétés présentent des changements radicaux par rapport à leurs homologues en vrac. À l'échelle macro, l'or a un point de fusion de 1 064 °C, mais en réduisant la taille des particules de 100 à 10 nm de diamètre, sa température de fusion chute jusqu'à 100 °C. Lorsque la taille est réduite à environ 2 nm, le point de fusion diminue de moitié par rapport au point de fusion à l'échelle macroscopique [112,113].

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.3.1.1.6 Propriétés catalytiques**

La réduction de la taille des nanoparticules rend le matériau plus réactif, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications catalytiques. Des études expérimentales ont démontré que les nanoparticules métalliques possèdent une activité catalytique élevée, notamment pour les réactions d'hydrogénation [114,115]. Les performances catalytiques des AgNPs supportés par des sphères de silice ont été étudiées, montrant que cette distribution protège efficacement les particules métalliques agrégées, évitant ainsi la désactivation et l'empoisonnement du catalyseur lors des réactions catalytiques [116].

### **I.3.1.1.7 Propriétés physico-chimiques**

Parmi les nanoparticules de métaux nobles, les AgNPs ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés physiques et chimiques attrayantes [117]. Plusieurs caractéristiques physico-chimiques des AgNPs, telles que leur taille (surface), leur charge, la forme de leur revêtement de surface, leur tendance à l'agglomération, ainsi que leur vitesse de dissolution, sont déterminantes pour leurs interactions et effets biologiques. Les nanoparticules plus petites, en raison de leur plus grande surface spécifique, présentent un potentiel de toxicité accru [118]. Bien que de faibles quantités d'argent soient sans danger pour les cellules humaines, elles sont mortelles pour les micro-organismes [119].

### **I.3.1.1.8 Propriétés antibactériennes**

Différentes théories expliquent l'effet antimicrobien des AgNPs. Ces nanoparticules peuvent s'accumuler et s'ancrer sur la paroi cellulaire des bactéries, puis s'infiltrer, provoquant des altérations de la structure membranaire et entraînant la mort des cellules [97]. Un autre mécanisme proposé est la formation de radicaux libres par les AgNPs. Des spectres de résonance de spin électronique ont montré que l'argent génère ces radicaux libres au contact des bactéries, endommageant ainsi leur membrane cellulaire et la rendant poreuse, ce qui conduit à la mort cellulaire [120].

### **I.3.1.1.9 Propriétés désodorisantes**

Le nano-argent possède des propriétés désodorisantes utilisées dans les réfrigérateurs pour neutraliser les mauvaises odeurs [121].

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I.3.2 Nanoparticules de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>NPs**

Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont été largement étudiées en raison de leur faible coût de production, de leur stabilité mécanique et chimique, de leur transparence en couche mince, de leur inertie biologique et chimique, de leur hydrophobie, de leur efficacité élevée en matière de conversion de la lumière et de leur résistance à la corrosion [122,123]. Grâce à ces propriétés exceptionnelles, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont un large éventail d'applications qui incluent la médecine humaine, la nanobiotechnologie, les cellules solaires et électrochimiques, le traitement des eaux usées, l'alimentation, l'assainissement des sols, la détection des gaz, les cosmétiques, les plastiques, la production de plastiques, la peinture et le papier, la production de carburant hydrogène, les désinfectants, les formulations antibactériennes, les dispositifs autonettoyants et les encres d'imprimerie [123,124]. Récemment, les applications nanomédicales des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont fait l'objet de recherches approfondies. Ces avancées récentes en nanomédecine reposent non seulement sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> elles-mêmes, mais aussi sur leur fonctionnalisation avec d'autres composés inorganiques ou organiques [125].

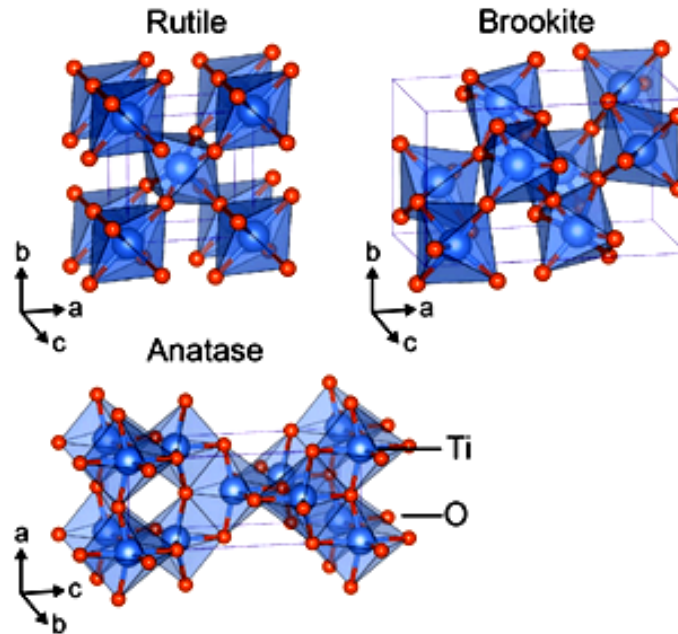
### **I.3.2.1 Propriétés des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>**

Les propriétés fascinantes des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont considérablement amélioré leurs applications dans divers domaines [126,127]. Par exemple, leur efficacité de conversion a été exploitée pour la fabrication de dispositifs énergétiques [128]. Leur stabilité chimique, leur transparence en couche mince et leur faible coût de production sont responsables de leur utilité en tant que photocatalyseurs pour diverses stratégies de remédiation environnementale telles que le traitement des eaux usées, la pollution de l'air et l'amélioration de la viabilité des sols [122]. Récemment, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont été utilisées pour la thérapie photothermique du cancer (PTT), en exploitant leur capacité de recombinaison non radiative [129]. Dans les sous-sections suivantes, les propriétés spécifiques des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> seront examinées plus en détail.

#### **I.3.2.1.1 Propriétés cristallines**

Le TiO<sub>2</sub> nanocristallin existe sous trois formes polymorphes principales, à savoir l'utile, l'anatase et la brookite, en fonction des conditions de fabrication et du traitement thermique post-fabrication [130].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



**FIGURE I.15** Structures cristallines des phases anatase, rutile et brookite du TiO<sub>2</sub> [131].

La quatrième forme polymorphe TiO<sub>2</sub>(B) est assez peu courante [132]. Outre ces quatre polymorphes, certains chercheurs ont rapporté la synthèse réussie de deux phases à haute pression à partir de celle du rutile : le TiO<sub>2</sub>(II) qui a une structure semblable à celle du PbO<sub>2</sub> [133] et le TiO<sub>2</sub>(H) dont la structure ressemble davantage à celle de la hollandite [134].

Les phases anatase et rutile possèdent toutes deux des structures cristallines tétraogonales, même si elles n'appartiennent pas aux mêmes groupes de phases, tandis que la brookite a une structure orthorhombique et que la phase TiO<sub>2</sub>(B), peu commune, est monoclinique [132,135,136]. Comme le montre la figure 1.1, la distorsion de la structure octaédrique de la phase anatase est légèrement plus importante que celle de la phase rutile [131]. Il a été rapporté que même si la phase rutile est moins stable que la phase anatase à 0 K, la différence d'énergie correspondante entre ces phases est plutôt faible (environ 2-10 kJ/mol). En ce qui concerne l'application aux cellules solaires, la phase anatase du TiO<sub>2</sub> est choisie par rapport aux autres phases en raison de sa faible densité, de sa mobilité électronique élevée et de sa faible constante diélectrique [132]. Il est également intéressant de noter que dans un cristal anatase, la réactivité de ses facettes (101) est beaucoup plus faible que celle de ses facettes (001) [137].

En raison de la faible densité de la phase anatase, celle-ci subit facilement une transition vers la phase rutile à des températures élevées (généralement autour de 450-1200 °C) [138].

Cette transformation observée ne dépend pas seulement de la température mais est également affectée par d'autres facteurs tels que la concentration de dopant, la phase initiale et la taille

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

des particules [139]. Il a également été observé que les phases brookite et anatase se transforment généralement en phase rutile à des tailles de particules prédéterminées, la phase rutile gagnant en stabilité par rapport à la phase anatase à des tailles de particules supérieures à 14 nm [140]. En outre, il a été signalé que lorsque la phase rutile est formée, elle croît plus rapidement que la phase anatase [132]. Les propriétés cristallines du TiO<sub>2</sub> sont résumées dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2** Propriétés cristallines du TiO<sub>2</sub> [128,130,132].

### I.3.2.1.2 Propriétés optiques

L'utilisation extensive des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les dispositifs optiques est attribuée à leur excellente durabilité mécanique, à leur grande transparence dans le domaine visible et à leur stabilité chimique en milieu aqueux [126]. Plusieurs autres paramètres structurels tels que la composition de la phase, la bande interdite, la qualité cristalline, la distribution de taille, la morphologie, la porosité et la taille des particules ont été signalés comme influençant les activités optiques des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> [141].

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Structure cristalline	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Densité (g/cm <sup>2</sup> )	3.894	4.250	4.120
Groupe d'espace	I4 <sub>1</sub> /amd	P4 <sub>2</sub> /mm	Pbca
Molécule (cellule)	2	2	4
Constante de réseau(Å)	a = 3.784 b = 9.515	a = 4.594 b = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.154
Longueur de la liaison Ti-O (Å)	1.937(4) 1.965(2)	1.949(4) 1.980(2)	1.87-2.04
Angle de la liaison O-Ti-O	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°	77.0°-105.0°
Volume/molécule (Å <sup>3</sup> )	34.061	31.216	32.172

Il est remarquable que la réduction de la taille des particules de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> de 200 nm à des matériaux plus petits d'environ 10 nm ou moins modifie les propriétés optiques de ces nanoparticules, qui passent d'opaques à transparentes dans la région visible du spectre lumineux et, par la suite, à des bloqueurs de lumière UV intrigants [142].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans le TiO<sub>2</sub> pur, la phase anatase présente une capacité catalytique et une mobilité électronique supérieures à celles des phases rutile ou brookite, une propriété bénéfique pour les applications photovoltaïques et photocatalytiques [128,143]. La photoréactivité accrue de la phase anatase a été liée à sa faible capacité d'adsorption d'oxygène, à son degré d'hydroxylation accru et à son niveau de Fermi légèrement plus élevé [128]. En revanche, la phase rutile présente un indice de réfraction et une absorptivité optique élevés, qui sont à l'origine de son application dans les dispositifs de communication optique tels que les modulateurs, les commutateurs et les isolateurs [143].

### **I.3.2.1.3 Propriétés électrochimiques**

Les propriétés chimiques et physiques des nano-TiO<sub>2</sub> sont modifiées par leur structure électronique inhérente, leur taille, leur forme, leurs propriétés de surface et leur organisation [144]. Les propriétés électroniques des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont été signalées comme contribuant fortement à la distribution de la taille des particules et des cristaux [142].

Le TiO<sub>2</sub> sous sa forme pure est un semi-conducteur de type n à large bande interdite qui possède des bandes interdites indirectes des phases rutile, anatase et brookite de 3,02 - 3,2 et 2,96 eV, respectivement [138,145,146].

Il a également été signalé que le niveau de Fermi du rutile est inférieur à celui de l'anatase de ~0,1 eV [20]. En outre, la masse effective des électrons de l'anatase est inférieure à celle du rutile, ce qui se traduit par une augmentation de la mobilité des porteurs de charge dans l'anatase, une caractéristique très favorable à la production de dispositifs optoélectroniques [128]. La CB de TiO<sub>2</sub> est constituée d'orbitales 3d de titane, tandis que sa VB possède des orbitales d'oxygène 2p qui forment des hybrides avec les orbitales 3d de titane [132].

Les sites d'oxygène du réseau dans le TiO<sub>2</sub> sont très importants en ce qui concerne la superhydrophilie observée des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, qui provient des changements de conformation chimique de leurs surfaces [147]. En effet, certaines quantités de h<sup>+</sup> piégées sur les sites du réseau de l'oxygène peuvent interagir spécifiquement avec le TiO<sub>2</sub>, affaiblissant ainsi les liaisons entre les ions oxygène et le réseau de titane. En conséquence, les molécules de H<sub>2</sub>O peuvent interrompre ces liaisons, ce qui entraîne la création de nouveaux groupes -OH. Ces groupes -OH liés individuellement sont thermodynamiquement instables et possèdent une énergie de surface élevée, ce qui conduit à la création d'une surface de TiO<sub>2</sub> superhydrophile [147,148].

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

L'un des inconvénients observés pour l'utilisation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans les dispositifs photoélectrochimiques est la grande densité d'états impliqués dans les réactions de recombinaison  $e^-/h^+$  et de transfert d'électrons à l'interface électrolyte-oxyde, s'ils sont situés dans la bande interdite [149]. D'autre part, c'est un avantage pour l'adsorption de composés redox-actifs sur les surfaces des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  qui est d'un intérêt particulier dans les applications d'implants dentaires [150]. Par exemple, les séroprotéines telles que le fibrinogène seraient chimisorbées par un processus de transfert d'électrons à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [149]. Il a été démontré que le comportement électronique des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  affecte la thrombogénicité du fibrinogène en raison de la propriété semi-conductrice du fibrinogène, qui joue un rôle crucial dans la coagulation sanguine. Il s'ensuit qu'une modification de l'emplacement de l'énergie de Fermi et/ou de la taille des bandes des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pourrait déclencher un changement dans l'adsorption et la décomposition subséquente de la protéine, étant donné que la structure des bandes du fibrinogène correspond à celle des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [149].

### **I.3.2.1.4 propriétés antimicrobiennes du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )**

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un oxyde métallique qui a suscité un grand intérêt pour ses propriétés antimicrobiennes [151]. Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{NPs}$ ) sont reconnues pour leur large spectre d'activités antimicrobiennes et anti-biofilm, ciblant une variété de micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les champignons, les parasites, et même certains virus. Ces dernières années, le dioxyde de titane a été utilisé dans diverses applications, y compris dans le secteur alimentaire, ce qui a conduit la FDA à approuver son utilisation dans les aliments, les médicaments, et les cosmétiques, témoignant ainsi de sa sécurité. La capacité unique des  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  à agir comme photocatalyseur, combinée aux effets liés à leur taille nanométrique, en fait un candidat idéal pour les revêtements antimicrobiens appliqués aux dispositifs biomédicaux. Les propriétés antibactériennes des  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  sont particulièrement efficaces contre les bactéries Gram-négatives et Gram-positives [152].

Lorsqu'elles sont exposées à la lumière, les  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  peuvent éradiquer les micro-organismes en raison de leurs propriétés photocatalytiques. Les espèces réactives de l'oxygène (ROS), produites par ces nanoparticules, oxydent les composants des membranes cellulaires, entraînant leur désintégration. En outre, l'activité antimicrobienne du  $\text{TiO}_2$  observée même en l'absence de lumière suggère que, au-delà de la photocatalyse, le contact direct et l'adsorption



## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

des cellules sur les TiO<sub>2</sub>NPs peuvent également compromettre l'intégrité des membranes cellulaires [153,154].

### **I.4 Nanocomposites**

Les nanocomposites sont des matériaux composites dont l'une des phases présente une morphologie à l'échelle nanométrique, comme des nanoparticules, des nanotubes ou une nanostructure lamellaire. Ils comportent plusieurs phases et sont donc des matériaux multiphasiques, au moins l'une des phases devant avoir des dimensions de l'ordre de 10 à 100 nm. Pour surmonter les limites des différents matériaux d'ingénierie actuels, les nanocomposites sont apparus pour offrir des alternatives avantageuses. Les nanocomposites peuvent être classés en fonction de leur matrice dispersée et des matériaux de la phase dispersée [155]. Grâce à ce domaine en pleine expansion, il est aujourd'hui possible de générer de nombreux nouveaux matériaux passionnants dotés de propriétés inédites par le biais d'approches synthétiques innovantes. Les propriétés des matériaux ainsi trouvés dépendent non seulement des propriétés de leurs originaux, mais aussi, de manière cruciale, de leurs caractéristiques interfaciales et morphologiques. Bien entendu, nous ne pouvons pas ignorer le fait qu'il arrive parfois que la propriété nouvellement générée dans le matériau soit inconnue des matériaux constitutifs de base [156,157]. Par conséquent, l'idée derrière les nanocomposites est d'utiliser des blocs de construction dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre pour concevoir et créer de nouveaux matériaux avec une flexibilité sans précédent et une amélioration de leurs propriétés physiques.

#### **I.4.1 Nanocomposite PPy/AgNPs**

Les nanocomposites de polypyrrole/AgNPs (PPy/AgNPs) intègrent les propriétés conductrices du polypyrrole (PPy) avec les caractéristiques antibactériennes des nanoparticules d'argent (AgNPs), offrant ainsi des applications innovantes dans divers domaines, notamment en médecine et en biotechnologie.

##### **I.4.1.1 Procédés de Synthèse**

Les méthodes de synthèse des nanocomposites PPy/AgNPs sont diversifiées et permettent de contrôler les propriétés finales du matériau. Les trois procédés principaux sont la polymérisation chimique, la déposition électrochimique et la méthode sol-gel.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

► **Polymérisation Chimique** : La polymérisation chimique de pyrrole en présence d'AgNPs est une méthode courante pour synthétiser PPy/AgNPs. Cette approche implique l'utilisation d'agents oxydants, comme le persulfate de sodium ou le chlorate de potassium, pour initier la polymérisation du pyrrole [158]. Simultanément, les ions argent sont réduits pour former des AgNPs intégrés dans la matrice de polypyrrole. Ce procédé permet un contrôle précis sur la taille et la distribution des nanoparticules [159], influençant directement les propriétés électriques et antibactériennes du nanocomposite. La polymérisation chimique offre également une bonne homogénéité dans la dispersion des AgNPs au sein du réseau polymérique.

► **Déposition Electrochimique** : La déposition électrochimique est une méthode efficace pour obtenir des nanocomposites PPy/AgNPs. Ce procédé utilise une électrode pour réduire les ions argent en nanoparticules tout en polymérisant le pyrrole sur la surface de l'électrode. En appliquant un potentiel contrôlé, les ions argent se déposent sous forme de nanoparticules d'argent pendant la polymérisation du pyrrole, permettant un contrôle fin de la taille des AgNPs et de leur distribution sur le polypyrrole. Cette méthode est souvent utilisée pour fabriquer des films mince et homogènes de PPy/AgNPs avec des propriétés électriques améliorées [160].

► **Méthode Sol-Gel** : La méthode sol-gel permet de préparer des AgNPs séparément et de les incorporer dans une solution de pyrrole avant la polymérisation [161]. Cette approche consiste à synthétiser des AgNPs par réduction chimique en solution, suivie de leur incorporation dans un gel contenant le pyrrole, qui est ensuite polymérisé pour former le nanocomposite. La méthode sol-gel facilite une dispersion uniforme des AgNPs dans la matrice de polypyrrole, offrant ainsi des propriétés améliorées en termes de conductivité et d'activité antibactérienne.

### **I.4.1.2 Caractéristiques**

Les nanocomposites PPy/AgNPs présentent plusieurs caractéristiques notables :

► **Conductivité Électrique** : Le polypyrrole est un conducteur intrinsèque, et son intégration avec les AgNPs améliore la conductivité globale du nanocomposite. Les AgNPs contribuent à la conduction en fournissant des sites supplémentaires pour le transport des charges [162].

► **Propriétés Optiques et Morphologiques** : La taille et la distribution des AgNPs influencent les propriétés optiques des nanocomposites. Les AgNPs peuvent induire des

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

effets de plasmon de surface localisé, modifiant les propriétés optiques des PPy/AgNPs, ce qui est important pour certaines applications optiques et électroniques [163].

► **Propriétés Antibactériennes** : Les AgNPs sont reconnus pour leurs propriétés antimicrobiennes exceptionnelles. Ils agissent en perturbant les membranes cellulaires des bactéries, inhibant ainsi leur croissance. La présence de ces nanoparticules dans le polypyrrole permet aux nanocomposites de démontrer une activité antibactérienne significative contre une large gamme de pathogènes [164].

### **I.4.2 Nanocomposite PPy-TiO<sub>2</sub> NPs**

Les nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs combinent les propriétés uniques du polypyrrole (PPy) et du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) pour produire des matériaux aux caractéristiques exceptionnelles et des applications prometteuses dans divers domaines, notamment en antibactériens.

#### **I.4.2.1 Procédés de Synthèse**

Les méthodes de synthèse des nanocomposites PPy/TiO<sub>2</sub>NPs sont variées et permettent d'ajuster les propriétés du matériau en fonction des besoins spécifiques. Les principales techniques incluent la polymérisation chimique, la méthode sol-gel, et la déposition électrochimique.

► **Polymérisation Chimique** : La méthode de polymérisation chimique est souvent utilisée pour intégrer TiO<sub>2</sub>NPs dans la matrice de polypyrrole. Cette technique implique la polymérisation du pyrrole en présence de TiO<sub>2</sub>NPs dispersés dans une solution. Des oxydants comme le persulfate de sodium sont utilisés pour initier la polymérisation [165], ce qui permet de former un réseau polymérique où les TiO<sub>2</sub>NPs sont distribués. Cette méthode est appréciée pour sa simplicité et sa capacité à produire des nanocomposites avec une distribution uniforme des nanoparticules.

► **Méthode Sol-Gel** : La méthode sol-gel permet la préparation de TiO<sub>2</sub>NPs, qui sont ensuite incorporés dans une solution de pyrrole avant la polymérisation. Dans ce procédé, les TiO<sub>2</sub>NPs sont d'abord synthétisés par hydrolyse et condensation de précurseurs tels que le tétraéthyl orthosilicate (TEOS), puis mélangés avec le pyrrole. La polymérisation se produit lorsque la solution est chauffée ou traitée par un agent oxydant, formant ainsi un nanocomposite homogène. Cette méthode offre un contrôle précis sur la taille et la forme des TiO<sub>2</sub>NPs, influençant les propriétés du nanocomposite [166].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

► **Déposition Electrochimique** : La déposition électrochimique est une technique efficace pour obtenir des films de PPy/TiO<sub>2</sub>NPs. Elle implique la polymérisation du pyrrole sur une électrode en présence de TiO<sub>2</sub>NPs, souvent sous une forme de suspension ou en ajoutant des TiO<sub>2</sub>NPs directement dans l'électrolyte. Cette méthode permet un contrôle précis sur l'épaisseur et la morphologie du nanocomposite, ainsi que sur la distribution des TiO<sub>2</sub>NPs [167,168].

### **I.4.2.2 Caractéristiques**

Les nanocomposites PPy/TiO<sub>2</sub>NPs présentent plusieurs caractéristiques notables :

► **Conductivité Électrique** : Le polypyrrole est un conducteur électrique intrinsèque. Lorsqu'il est combiné avec TiO<sub>2</sub>NPs, la conductivité peut être modifiée en fonction de la concentration et de la taille des TiO<sub>2</sub>NPs. Le TiO<sub>2</sub> peut également introduire des sites de conduction supplémentaires en fonction de son état de valence et de sa structure cristalline.

► **Propriétés Optiques** : Les TiO<sub>2</sub>NPs, en particulier sous forme de TiO<sub>2</sub> anatase, présentent des propriétés photocatalytiques intéressantes [169]. Lorsque les TiO<sub>2</sub>NPs sont intégrés dans le réseau de polypyrrole, le nanocomposite peut exhiber des propriétés optiques améliorées, notamment une meilleure absorption UV et des capacités photocatalytiques pour la dégradation des polluants.

► **Propriétés Morphologiques** : La taille et la distribution des TiO<sub>2</sub>NPs au sein du réseau de polypyrrole influencent la morphologie du nanocomposite. Des techniques comme la microscopie électronique à balayage (SEM) sont utilisées pour observer la dispersion des TiO<sub>2</sub>NPs dans le polypyrrole, fournissant des informations sur la surface et la structure des nanocomposites [169].

### **I.4.3 Nanocomposite AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs**

Les nanocomposites de AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs sont des matériaux multifonctionnels qui intègrent les propriétés électriques du polypyrrole, les effets antibactériens des nanoparticules d'argent (AgNPs) et les capacités photocatalytiques du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>NPs). La combinaison de ces composants aboutit à des matériaux aux propriétés améliorées et à des applications diversifiées, notamment dans le domaine de la lutte contre les infections.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## **I.4.3.1 Procédés de Synthèse**

► **Polymérisation en Présence de Nanoparticules** : Le procédé de synthèse le plus couramment utilisé pour les nanocomposites AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs est la polymérisation électrochimique du pyrrole en présence de TiO<sub>2</sub>NPs et d'AgNPs. La polymérisation est initiée par un oxydant, tel que le persulfate d'ammonium ou le chlorure de fer III, dans une solution contenant du pyrrole, des TiO<sub>2</sub>NPs et des AgNPs. Cette méthode permet d'incorporer directement les nanoparticules dans la matrice polymérique pendant le processus de polymérisation, assurant une dispersion homogène des AgNPs et des TiO<sub>2</sub>NPs dans le polypyrrole [168].

► **Méthode Sol-Gel pour TiO<sub>2</sub>NPs** : Les TiO<sub>2</sub>NPs sont souvent préparés par la méthode sol-gel, où des précurseurs comme le tétra-n-butyl orthotitanate sont hydrolysés dans un solvant approprié. Après la formation des TiO<sub>2</sub>NPs, ces derniers sont mélangés avec une solution de pyrrole et d'AgNPs avant la polymérisation. Cette méthode sol-gel permet de contrôler la taille des TiO<sub>2</sub>NPs et leur dispersion dans le nanocomposite [170].

## **I.4.3.2 Caractéristiques**

► **Propriétés Antibactériennes** : Les AgNPs sont reconnues pour leurs propriétés antibactériennes grâce à la libération d'ions argent qui interfèrent avec les processus métaboliques des bactéries, conduisant à leur mort. Les TiO<sub>2</sub>NPs, quant à elles, possèdent des propriétés photocatalytiques, générant des espèces réactives de l'oxygène (ROS) lorsqu'elles sont exposées à la lumière UV. Cette génération de ROS peut dégrader les membranes bactériennes et les polluants organiques. La combinaison de ces effets dans le PPy/AgNPs-TiO<sub>2</sub>NPs offre une activité antibactérienne renforcée, augmentant l'efficacité de la lutte contre les infections [171].

► **Propriétés Photocatalytiques** : Les TiO<sub>2</sub>NPs incorporées dans les nanocomposites AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs jouent un rôle crucial dans la dégradation des contaminants organiques et des agents pathogènes sous exposition UV. Les TiO<sub>2</sub>NPs génèrent des ROS qui sont efficaces pour la décontamination de l'eau et la dégradation des polluants, ce qui élargit les applications des nanocomposites dans les systèmes de purification de l'eau et les traitements environnementaux [172].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

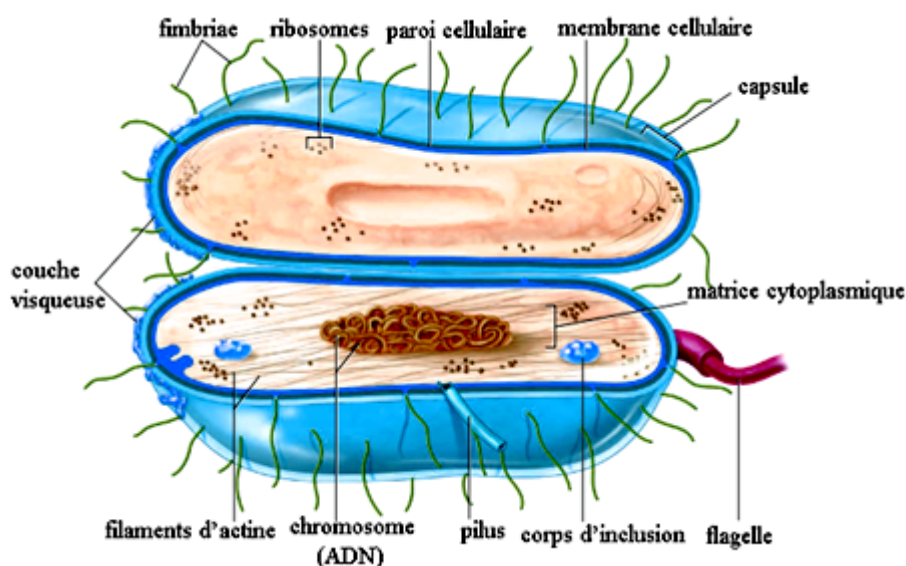
### **I.5 Effet antibactérienne des nanocomposites de PPy/AgNPs ; PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs**

Avant d'aborder l'effet des nanocomposites de PPy/AgNPs ; PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs sur les bactéries, il est préférable d'aborder certains concepts biologiques qui permettraient une meilleure compréhension de ce titre.

#### **I.5.1 Généralité sur les bactéries**

Les bactéries sont en effet remarquables par leur ubiquité et leur diversité. Leur capacité à se reproduire de manière autonome et leur taille microscopique les rendent omniprésentes dans de nombreux environnements, allant des sols aux océans, en passant par le corps humain. La taille des bactéries varie de 1 à 10 µm, on connaît quelques 8 000 espèces mais on estime qu'il en existerait 100 à 1000 fois plus [173].

Ces espèces possèdent des éléments essentiels à la vie cellulaire parmi ces éléments :



**FIGURE I.16** Structure d'une cellule bactérienne typique.

##### **I.5.1.1 La membrane cytoplasmique (membrane interne)**

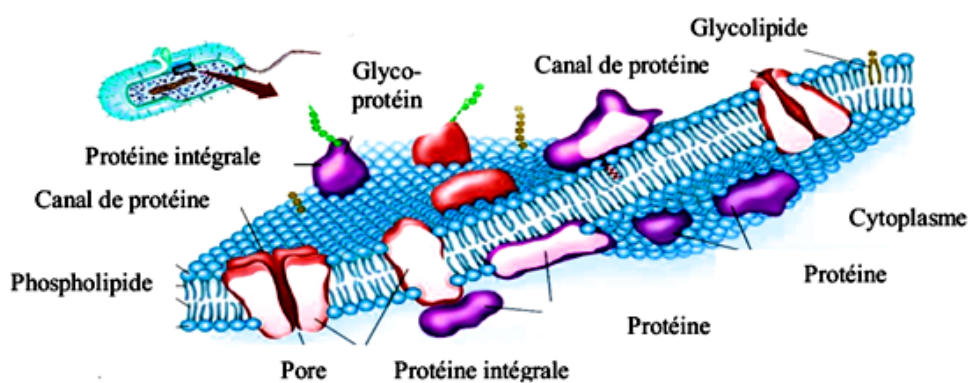
Cette membrane (Figure I.17) est la limitante externe du cytoplasme (milieu intérieur de la cellulaire), parmi ses fonctions [174]:

Perméabilité sélective et transport des substances solubles à l'intérieur de la bactérie : La membrane régule l'entrée et la sortie des molécules et ions, permettant le passage sélectif de nutriments, de déchets et d'autres substances essentielles pour la survie et le fonctionnement de la cellule.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Fonction respiratoire par transport d'électrons, excrétion d'enzymes hydrolytiques : La membrane participe à la respiration cellulaire en facilitant le transport d'électrons. Elle joue également un rôle dans l'excrétion d'enzymes hydrolytiques qui dégradent les polymères en sous-unités suffisamment petites pour pouvoir traverser la membrane cytoplasmique et être importées dans la bactérie.

Support d'enzymes et de transporteurs de molécules impliqués dans la biosynthèse de l'ADN, des polymères de la paroi et des lipides membranaires : La membrane héberge des enzymes et des transporteurs nécessaires à la biosynthèse de l'ADN, des polymères de la paroi cellulaire et des lipides membranaires, assurant ainsi des fonctions cruciales pour la croissance et la division cellulaire.



**FIGURE I.17** Structure de la membrane cellulaire.

### **I.5.1.2 La paroi bactérienne**

Est une structure essentielle qui protège la bactérie contre la forte pression osmotique à l'intérieur de son cytoplasme. Principalement composée de peptidoglycane, cette paroi polymérique varie en composition et en mode de liaison selon les espèces bactériennes, mais elle est universellement présente chez les bactéries.

Les fonctions principales de la paroi bactérienne, comme décrites par [175], incluent :  
**:Conférer à la bactérie sa morphologie véritable :** La paroi bactérienne définit la forme de la bactérie, lui donnant son aspect caractéristique.

**Constituer le squelette externe de la bactérie :** Elle représente une part significative du poids total de la bactérie, formant un support structurel externe.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

**Contenir la pression osmotique interne :** La paroi bactérienne maintient l'intégrité de la cellule en résistant à la pression interne générée par les différences de concentration de solutés.

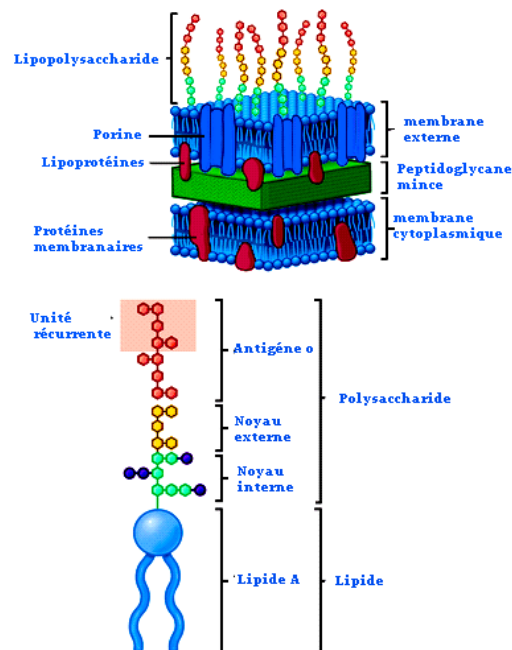
**Jouer un rôle déterminant dans la spécificité antigénique des bactéries :** Les composants de la paroi bactérienne peuvent être reconnus par le système immunitaire de l'hôte, contribuant à la réponse immunitaire.

**Servir de support pour l'action de certains enzymes et antibiotiques :** Certains enzymes et antibiotiques agissent en ciblant la paroi bactérienne, exploitant sa structure pour inhiber la croissance bactérienne ou détruire la cellule.

**Jouer un rôle important dans la défense non spécifique contre l'infection :** La paroi bactérienne peut agir comme une barrière physique contre les agents pathogènes et aider la bactérie à survivre dans des environnements hostiles. Selon la paroi bactérienne, on distingue deux types de bactéries :

## I.5.1.2.a bactéries à Gram négatif

Les bactéries à Gram négatif sont caractérisées par leur paroi cellulaire composée d'une ou deux couches de peptidoglycane, représentant seulement 5 à 20 % de la paroi totale. En outre, elles possèdent une membrane cytoplasmique interne ainsi qu'une membrane externe distincte, ce qui les différencie des bactéries à Gram positif. Elles représentent plus de 66 % des bactéries [176].



**FIGURE I.18** Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram négatif [175].



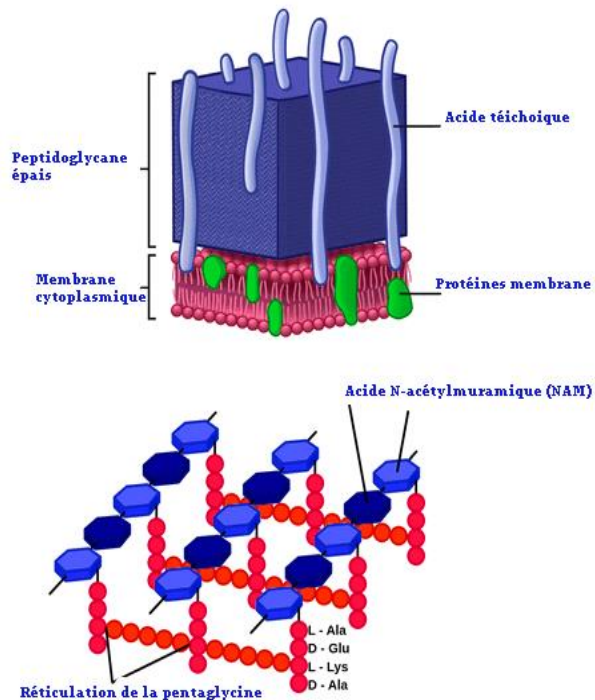
## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

*Escherichia coli* (*E. coli*) est un exemple typique de bacille à Gram négatif. Cette bactérie est un hôte commun de la microflore intestinale de l'homme et des animaux à sang chaud, tels que les mammifères et les oiseaux. *E. coli* est souvent utilisée comme bactérie de référence dans la recherche en raison de sa faible pathogénicité et de sa manipulation relativement simple. Elle se reproduit toutes les 20 minutes dans des conditions optimales de croissance et se présente typiquement sous la forme de bâtonnets de 2 à 4 µm de longueur. Bien que la plupart des souches d'*E. Coli* soient inoffensives, certaines présentent un pouvoir pathogène, comme *E. coli* O157. Cette souche pathogène se retrouve souvent dans des aliments non stériles tels que le lait cru, les plats non cuisinés et la viande hachée. Les infections par cette souche peuvent entraîner des symptômes tels que la diarrhée et la gastroentérite. L'existence de ces souches pathogènes souligne l'importance des pratiques d'hygiène alimentaire rigoureuses pour prévenir les infections. Dans le cadre de nos travaux, *E. coli* servira de référence pour la famille des bactéries à Gram négatif.

### **I.5.1.2.b bactéries à Gram positif**

Les bactéries à Gram positif sont en effet moins nombreuses que les bactéries à Gram négatif, mais elles jouent un rôle crucial dans divers environnements biologiques et cliniques. Leur paroi cellulaire est caractérisée par une structure relativement simple mais épaisse, due à la présence de plusieurs couches de peptidoglycane. Cette structure peut représenter jusqu'à 90 % des constituants de la paroi bactérienne chez les Gram positifs, conférant ainsi une grande rigidité et une protection accrue contre les stress environnementaux. Contrairement aux bactéries à Gram négatif, les bactéries à Gram positif ne possèdent qu'une seule membrane, la membrane interne, entourée de cette épaisse paroi de peptidoglycane [176].

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



**FIGURE I.19** Paroi cellulaire d'une bactérie à Gram positif [175].

Un exemple emblématique de bactérie à Gram positif est *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), une bactérie cocci souvent responsable de diverses infections humaines. *S. aureus* est à la fois pyogène, c'est-à-dire productrice de pus, et toxigène, produisant des toxines qui peuvent causer des maladies graves. Cette bactérie est impliquée dans une large gamme d'infections communautaires et hospitalières, allant des infections cutanées comme les furoncles et les anthrax, aux infections plus sévères telles que les pneumonies et les bactériémies. Typiquement, *S. aureus* se présente sous la forme de coques sphériques d'un diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$  et est généralement trouvée dans les fosses nasales et sur la peau des individus en bonne santé. Cependant, lorsqu'elle pénètre dans le corps par des plaies ou des infections, elle peut entraîner des infections graves.

La capacité de *S. aureus* à produire des toxines et à résister à de nombreux traitements antimicrobiens en fait un sujet d'étude important dans la recherche sur les infections bactériennes. Dans le cadre de nos travaux, *S. aureus* sera utilisé comme bactérie de référence pour les Gram positifs.

Après une généralité sur les bactéries : Effet antibactérienne des nanocomposites de PPy/AgNPs ; PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

► les nanocomposites PPy/AgNPs exploitent les propriétés antibactériennes bien établies des AgNPs, qui libèrent des ions  $\text{Ag}^+$  interagissant avec les enzymes bactériennes et causant la destruction des membranes cellulaires [177].

► les nanocomposites PPy/TiO<sub>2</sub>NPs bénéficient des propriétés photocatalytiques du TiO<sub>2</sub>, où l'irradiation UV induit la formation de radicaux libres qui endommagent les cellules bactériennes [178].

► les nanocomposites PPy/Ag-TiO<sub>2</sub>NPs combinent les effets synergiques des AgNPs et du TiO<sub>2</sub>NPs, offrant une double action antibactérienne par la libération d'ions  $\text{Ag}^+$  et la génération de radicaux libres sous irradiation [179].

Ces nanocomposites présentent un potentiel considérable pour des applications dans les dispositifs médicaux et les revêtements antibactériens, où la prévention des infections est essentielle.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## Références

- [1] R.J. Young, P.A. Lovell, INTRODUCTION TO POLYMERS, Third Edition, Introd. to Polym. Third Ed. (2011) 1–653. <https://doi.org/10.1201/9781439894156/INTRODUCTION-POLYMERS-ROBERT-YOUNG-PETER-LOVELL>.
- [2] H. Namazi, Polymers in our daily life, Bioimpacts 7 (2017) 73. <https://doi.org/10.15171/BI.2017.09>.
- [3] N. Hall, Twenty-five years of conducting polymers, Chem. Commun. 0 (2003) 1–4. <https://doi.org/10.1039/B210718J>.
- [4] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 0 (1977) 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- [5] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12 (1974) 11–20. <https://doi.org/10.1002/POL.1974.170120102>.
- [6] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1013–1015. [https://doi.org/10.1021/JA00471A081/ASSET/JA00471A081.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/JA00471A081/ASSET/JA00471A081.FP.PNG_V03).
- [7] S. Stafström, K.A. Chao, Polaron-bipolaron—soliton doping in polyacetylene, Phys. Rev. B 30 (1984) 2098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.2098>.
- [8] L.A. Camacho-Cruz, M.A. Velazco-Medel, J.C. Lugo-González, E. Bucio, Conducting Polymers: An Introduction, Conduct. Polym. Chem. Prop. Biomed. Appl. (2022) 1–14. <https://doi.org/10.1201/9781003205418-1/CONDUCTING-POLYMERS-LUIS-CAMACHO-CRUZ-MARLENE-VELAZCO-MEDEL-JOS>.
- [9] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, A.M. Seifalian, Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications, Chem. Rev. 118 (2018) 6766–6843. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00275/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2016-002753\\_0084.GIF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00275/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2016-002753_0084.GIF).
- [10] S. Shahabuddin, N.A. Mazlan, S.N.A. Baharin, K.P. Sambasevam, Introduction to Conducting Polymers, Eng. Mater. (2021) 1–18. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-62090-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-62090-5_1).
- [11] J.J.. Quinn, K.-S. Yi, Solid state physics : principles and modern applications, (2018) 594. [https://books.google.com/books/about/Solid\\_State\\_Physics.html?hl=fr&id=vJRNDwAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Solid_State_Physics.html?hl=fr&id=vJRNDwAAQBAJ) (accessed September 21, 2024).
- [12] S. Dongmin Kang, G. Jeffrey Snyder, Charge-transport model for conducting polymers, Nat. Mater. 2016 162 16 (2016) 252–257. <https://doi.org/10.1038/nmat4784>.
- [13] K. Doblhofer, C. Zhong, The mechanism of electrochemical charge - transfer reactions on conducting polymer films, Synth. Met. 43 (1991) 2865–2870.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91191-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91191-C).
- [14] H. Ibach, H. Lüth, Solid-state physics: An introduction to principles of materials science, *Solid-State Phys. (Fourth Extensively Updat. Enlarg. Ed. An Introd. to Princ. Mater. Sci. (2010) 1–533*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93804-0>.
- [15] S. Roth, D. Carroll, Polarons, Solitons, Excitons, and Conducting Polymers, *Found. Solid State Phys. (2019) 301–401*. <https://doi.org/10.1002/9783527816590.CH9>.
- [16] Y. Lu, Solitons and Polarons in Conducting Polymers, *Solitons Polarons Conduct. Polym. (1988)*. <https://doi.org/10.1142/0242>.
- [17] S. Roth, D. Carroll, Conducting Polymers: Solitons and Polarons, *One-Dimensional Met. (2004) 85–112*. <https://doi.org/10.1002/3527602321.CH5>.
- [18] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T.C. Wen, Y. Wei, One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 671–712*. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.07.010>.
- [19] N. Yi, M.R. Abidian, Conducting polymers and their biomedical applications, *Biosynthetic Polym. Med. Appl. (2016) 243–276*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-105-4.00010-9>.
- [20] Y.T. Kim, W.S. Kim, H.W. Rhee, M.K. Song, Iron Corrosion Protection by Ultra-thin Conductive Films Based on Polypyrrole/Poly(methyl methacrylate) Composite, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 445 (2006) 193/[483]-200/[490]*. <https://doi.org/10.1080/15421400500367116>.
- [21] L.S. Tan, S.R. Simko, S.J. Bai, R.A. Vaia, B.E. Taylor, M.D. Houtz, M.D. Alexander, R.J. Spry, Phase-separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid-rod polymer, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 39 (2001) 2539–2548*. <https://doi.org/10.1002/POLB.1224>.
- [22] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Additional services for Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: Email alerts: Click here Subscriptions: Click here Commercial reprints: Click here Terms of use : Click here Percolation processes Request Permissions : Click here PERCOLATION PROCESSES I. CRYSTALS AND MAZES, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 53 (1957) 629–641*. <https://doi.org/10.1017/S0305004100032680>.
- [23] Q. Zhang, H. Jin, X. Wang, X. Jing, Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11, *Synth. Met. 123 (2001) 481–485*. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00354-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00354-X).
- [24] B. Scrosati, Conducting Polymers: Advanced Materials for New Design, Rechargeable Lithium Batteries, *Polym. Int. 47 (1998) 50–55*.
- [25] R. Payerne, STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES A DIFFERENTES ECHELLES DE SYSTEMES MODELES DE POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS, (2004). <https://theses.hal.science/tel-00008954> (accessed September 20, 2024).
- [26] N. Blouin, CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLY(2,7-CARBAZOLE)S ET POLY(INDOLO[3,2 B]CARBAZOLE)S POUR DES APPLICATIONS EN ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE, (n.d.).

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [27] A. De Bruyne, Contribution à l'étude de la formation et des propriétés des films de poly-2-vinylpyridine et de polypyrrole obtenus par électropolymérisation en solutions aqueuses, (1996). <http://hdl.handle.net/2013/> (accessed September 21, 2024).
- [28] H.N.T. Le, Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion., (2002). <https://theses.hal.science/tel-01589422> (accessed September 21, 2024).
- [29] L. Fang, L. Zhao, X. Liang, H. Xiao, L. Qian, Effects of oxidant and dopants on the properties of cellulose/PPy conductive composite hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016). <https://doi.org/10.1002/APP.43759>.
- [30] K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R.R. Deshmukh, S.K. Khadheer Pasha, P.R. Bhagat, K. Chidambaram, Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering, *Biopolym. Compos. Electron.* (2017) 27–128. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6>.
- [31] M. Wolszczak, J. Kroh, M.M. Abdel-Hamid, Some aspects of the radiation processing of conducting polymers, *Radiat. Phys. Chem.* 45 (1995) 71–78. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)E0025-E](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)E0025-E).
- [32] M. Rahaman, A. Aldalbahi, M. Almoqli, S. Alzahly, Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Using Carrageenan as a Dopant: Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites, *Polym.* 2018, Vol. 10, Page 632 10 (2018) 632. <https://doi.org/10.3390/POLYM10060632>.
- [33] S. Chavoshizadeh, S. Pirsā, F. Mohtarami, Conducting/smart color film based on wheat gluten/chlorophyll/polypyrrole nanocomposite, *Food Packag. Shelf Life* 24 (2020) 100501. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2020.100501>.
- [34] Y. Cong, S. Liu, H. Chen, Fabrication of Conductive Polypyrrole Nanofibers by Electrospinning, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 148347. <https://doi.org/10.1155/2013/148347>.
- [35] K. Lota, I. Acznik, A. Sierczynska, G. Lota, Enhancing the performance of polypyrrole composites as electrode materials for supercapacitors by carbon nanotubes additives, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48867. <https://doi.org/10.1002/APP.48867>.
- [36] X. Liu, L. Xue, Y. Lu, Y. Xia, Q. Li, Fabrication of polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites as high performance electrodes for supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 862 (2020) 114006. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2020.114006>.
- [37] E.M. Ryan, C.B. Breslin, Formation of polypyrrole with dexamethasone as a dopant: Its cation and anion exchange properties, *J. Electroanal. Chem.* 824 (2018) 188–194. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.07.052>.
- [38] A. Mahun, S. Abbrent, P. Bober, J. Brus, L. Kobera, Effect of structural features of polypyrrole (PPy) on electrical conductivity reflected on <sup>13</sup>C ssNMR parameters, *Synth. Met.* 259 (2020) 116250. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2019.116250>.
- [39] T.H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers, *Polym.* 2017, Vol. 9, Page 150 9 (2017) 150. <https://doi.org/10.3390/POLYM9040150>.
- [40] C. Xiang, D. Jiang, Y. Zou, H. Chu, S. Qiu, H. Zhang, F. Xu, L. Sun, L. Zheng,

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Ammonia sensor based on polypyrrole–graphene nanocomposite decorated with titania nanoparticles, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6432–6438.  
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.01.081>.
- [41] Y.S. Lim, Y.P. Tan, H.N. Lim, N.M. Huang, W.T. Tan, M.A. Yarmo, C.Y. Yin, Potentiostatically deposited polypyrrole/graphene decorated nano-manganese oxide ternary film for supercapacitors, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3855–3864.  
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.08.026>.
- [42] O.Y. Posudievsky, O.A. Kozarenko, Effect of monomer/oxidant mole ratio on polymerization mechanism, conductivity and spectral characteristics of mechanochemically prepared polypyrrole, *Polym. Chem.* 2 (2010) 216–220.  
<https://doi.org/10.1039/C0PY00212G>.
- [43] M. Fadel, D.A. Fadeel, M. Ibrahim, R.M. Hathout, A.I. El-Kholy, One-step synthesis of polypyrrole-coated gold nanoparticles for use as a photothermally active nano-system, *Int. J. Nanomedicine* 15 (2020) 2605–2615.  
<https://doi.org/10.2147/IJN.S250042>.
- [44] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, The effect of ultrasonic irradiation during electropolymerization of polypyrrole on corrosion prevention of the coated steel, *Corros. Sci.* 50 (2008) 286–291. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2007.05.027>.
- [45] Y. Huang, H. Li, Z. Wang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Y. Huang, C. Zhi, Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, *Nano Energy* 22 (2016) 422–438. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.02.047>.
- [46] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Kazempour, Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: A review, *J. Mol. Liq.* 309 (2020) 113085.  
<https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.113085>.
- [47] Z. Jiao, Y. Zhang, H. Fan, Ultrasonic-microwave method in preparation of polypyrrole-coated magnetic particles for vitamin D extraction in milk, *J. Chromatogr. A* 1457 (2016) 7–13. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2016.06.041>.
- [48] A. Manickavasagan, R. Ramachandran, S.M. Chen, M. Velluchamy, Ultrasonic assisted fabrication of silver tungstate encrusted polypyrrole nanocomposite for effective photocatalytic and electrocatalytic applications, *Ultrason. Sonochem.* 64 (2020) 104913. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2019.104913>.
- [49] M.E. Ali Mohsin, N.K. Shrivastava, A. Arsad, N. Basar, A. Hassan, The Effect of pH on the Preparation of Electrically Conductive and Physically Stable PANI/Sago Blend Film via in situ Polymerization, *Front. Mater.* 7 (2020) 488300.  
<https://doi.org/10.3389/FMATS.2020.00020/BIBTEX>.
- [50] A. Ramanavičius, A. Ramanavičiene, A. Malinauskas, Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6025–6037.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.11.052>.
- [51] C. Sasso, D. Beneventi, E. Zeno, D. Chaussy, M. Petit-Conil, N. Belgacem, Polypyrrole-cellulosic materials, *BioResources* 6 (2011) 3585–3620.
- [52] Y. Fan, W. Bai, P. Mu, Y. Su, Z. Zhu, H. Sun, W. Liang, A. Li, Conductively monolithic polypyrrole 3-D porous architecture with micron-sized channels as superior

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- salt-resistant solar steam generators, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 206 (2020) 110347. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.110347>.
- [53] I.M. Minisy, P. Bober, U. Acharya, M. Trchová, J. Hromádková, J. Pflieger, J. Stejskal, Cationic dyes as morphology-guiding agents for one-dimensional polypyrrole with improved conductivity, *Polymer (Guildf)*. 174 (2019) 11–17. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2019.04.045>.
- [54] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, G. Abraham, Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties, *Int. J. Polym. Sci.* 2018 (2018) 4191747. <https://doi.org/10.1155/2018/4191747>.
- [55] S. Majumdar, D. Mahanta, One-Step Preparation of Freestanding Polypyrrole Films at Air-Water Interface, *ChemistrySelect* 2 (2017) 9930–9933. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201701871>.
- [56] M. Sun, C. Xu, J. Li, L. Xing, T. Zhou, F. Wu, Y. Shang, A. Xie, Protonic doping brings tuneable dielectric and electromagnetic attenuated properties for polypyrrole nanofibers, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122615. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122615>.
- [57] S. Dey, A.K. Kar, Morphological and Optical Properties of Polypyrrole Nanoparticles Synthesized by Variation of Monomer to Oxidant Ratio, *Mater. Today Proc.* 18 (2019) 1072–1076. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.06.566>.
- [58] A.A. Jatratar, J.B. Yadav, S. V. Kamat, V.S. Patil, D.B. Mahadik, H.C. Barshilia, V. Puri, R.K. Puri, Consequence of oxidant to monomer ratio on optical and structural properties of Polypyrrole thin film deposited by oxidation polymerization technique, *J. Phys. Chem. Solids* 80 (2015) 78–83. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2015.01.004>.
- [59] S.K. Singh, R.K. Shukla, Optical and photoconductivity properties of pure Polypyrrole and titanium dioxide-doped Polypyrrole nanocomposites, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 245–250. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2014.11.045>.
- [60] J. Deng, X. Wang, J. Guo, P. Liu, Effect of the oxidant/monomer ratio and the washing post-treatment on electrochemical properties of conductive polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13680–13689. [https://doi.org/10.1021/IE501366X/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2014-01366X\\_0010.GIF](https://doi.org/10.1021/IE501366X/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2014-01366X_0010.GIF).
- [61] A. Xie, F. Wu, W. Jiang, K. Zhang, M. Sun, M. Wang, Chiral induced synthesis of helical polypyrrole (PPy) nano-structures: a lightweight and high-performance material against electromagnetic pollution, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 2175–2181. <https://doi.org/10.1039/C6TC05057C>.
- [62] S. Chatterjee, A. Garai, A.K. Nandi, Mechanism of polypyrrole and silver nanorod formation in lauric acid–cetyl trimethyl ammonium bromide cocervate gel template: Physical and conductivity properties, *Synth. Met.* 161 (2011) 62–71. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2010.10.035>.
- [63] S.T. Navale, A.T. Mane, A.A. Ghanwat, A.R. Mulik, V.B. Patil, Camphor sulfonic acid (CSA) doped polypyrrole (PPy) films: Measurement of microstructural and optoelectronic properties, *Measurement* 50 (2014) 363–369. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2014.01.012>.



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [64] A. Ashery, A.A.M. Farag, M.A. Shenashen, Optical absorption and dispersion analysis based on single-oscillator model of polypyrrole (PPy) thin film, *Synth. Met.* 162 (2012) 1357–1363. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2012.05.025>.
- [65] Y. Li, P. Bober, M. Trchová, J. Stejskal, Polypyrrole prepared in the presence of methyl orange and ethyl orange: nanotubes versus globules in conductivity enhancement, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 4236–4245. <https://doi.org/10.1039/C7TC00206H>.
- [66] M. Šetka, R. Calavia, L. Vojkůvka, E. Llobet, J. Drbohlavová, S. Vallejos, Raman and XPS studies of ammonia sensitive polypyrrole nanorods and nanoparticles, *Sci. Reports* 2019 91 9 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44900-1>.
- [67] C.M. Souguez, S. Lakard, J. Husson, E. Contal, S. Monney, V. Moutarlier, C. Magnenet, B. Lakard, Influence of pre-grafted pyrrole-based silane on the electrodeposition and chemical properties of polypyrrole films, *Synth. Met.* 246 (2018) 220–229. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2018.10.017>.
- [68] M. Wysocka-Żołopa, K. Winkler, Electrochemical synthesis and properties of conical polypyrrole structures, *Electrochim. Acta* 258 (2017) 1421–1434. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.12.005>.
- [69] J. Dejeu, A.E. Taouil, P. Rougeot, S. Lakard, F. Lallemand, B. Lakard, Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique, *Synth. Met.* 160 (2010) 2540–2545. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2010.10.002>.
- [70] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin, J.Y. Hihn, Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells, *Bioelectrochemistry* 75 (2009) 148–157. <https://doi.org/10.1016/J.BIOELECTCHEM.2009.03.010>.
- [71] D. Dosenovicova, J. Maricheva, A. Neumüller, O. Sergeev, O. Volobujeva, A.G. Nasibulin, J. Kois, A. Öpik, S. Bereznev, Selective photoelectrochemical deposition of polypyrrole onto hydrogenated a-Si for optoelectronic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2017.05.028>.
- [72] A. Jarkov, S. Bereznev, O. Volobujeva, R. Traksmaa, A. Tverjanovich, A. Öpik, E. Mellikov, Photo-assisted electrodeposition of polypyrrole back contact to CdS/CdTe solar cell structures, *Thin Solid Films* 535 (2013) 198–201. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.01.064>.
- [73] L. Hostert, G. De Alvarenga, M. Vidotti, L.F. Marchesi, Sonoelectrodeposition of poly(pyrrole) films: Electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude, *J. Electroanal. Chem.* 774 (2016) 31–35. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.05.001>.
- [74] N. Alizadeh, A.A. Ataei, S. Pirsá, Nanostructured conducting polypyrrole film prepared by chemical vapor deposition on the interdigital electrodes at room temperature under atmospheric condition and its application as gas sensor, *J. Iran. Chem. Soc.* 12 (2015) 1585–1594. <https://doi.org/10.1007/S13738-015-0631-Y/METRICS>.
- [75] N.D. Gupta, S. Maity, K.K. Chattopadhyay, Field emission enhancement of polypyrrole due to band bending induced tunnelling in polypyrrole-carbon nanotubes

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- nanocomposite, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3208–3213.  
<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.11.067>.
- [76] N.F. Attia, S.M. Lee, H.J. Kim, K.E. Geckeler, Nanoporous polypyrrole: preparation and hydrogen storage properties, *Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 466–476.  
<https://doi.org/10.1002/ER.3095>.
- [77] J.L. Yagüe, S. Borrós, Conducting Plasma Polymerized Polypyrrole Thin Films as Carbon Dioxide Gas Sensors, *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 485–490.  
<https://doi.org/10.1002/PPAP.201100169>.
- [78] A. Dhillon, A. Kaur, A.K. Srivastava, D.K. Avasthi, Experimental investigations of semi-crystalline plasma polymerized polypyrrole for surface coating, *Prog. Org. Coatings* 69 (2010) 396–401. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2010.08.002>.
- [79] T.S. Kang, S.W. Lee, J. Joo, J.Y. Lee, Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning, *Synth. Met.* 153 (2005) 61–64.  
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2005.07.135>.
- [80] F. Khadem, M. Pishvaei, M. Salami-Kalajahi, F. Najafi, Morphology control of conducting polypyrrole nanostructures via operational conditions in the emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017). <https://doi.org/10.1002/APP.44697>.
- [81] F. López-García, G. Canché-Escamilla, A.L. Ocampo-Flores, P. Roquero-Tejeda, L.C. Ordóñez, Controlled Size Nano-Polypyrrole Synthetized in Micro-Emulsions as Pt Support for the Ethanol Electro-Oxidation Reaction, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 3794–3813. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14432-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14432-4).
- [82] K. Leonavicius, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Polymerization model for hydrogen peroxide initiated synthesis of polypyrrole nanoparticles, *Langmuir* 27 (2011) 10970–10976.  
[https://doi.org/10.1021/LA201962A/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2011-01962A\\_0003.GIF](https://doi.org/10.1021/LA201962A/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2011-01962A_0003.GIF).
- [83] D. Lee, C. Zhang, H. Gao, Facile Production of Polypyrrole Nanofibers Using a Freeze-Drying Method, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 669–674.  
<https://doi.org/10.1002/MACP.201400039>.
- [84] S. Palaniappan, P. Manisankar, Rapid synthesis of polypyrrole nanospheres by greener mechanochemical route, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 15–17.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.02.051>.
- [85] S. Krishnaswamy, V. Ragupathi, S. Raman, P. Panigrahi, G.S. Nagarajan, Optical properties of P- type polypyrrole thin film synthesized by pulse laser deposition technique: Hole transport layer in electroluminescence devices, *Optik (Stuttg)*. 194 (2019) 163034. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2019.163034>.
- [86] D. Kopecký, M. Vršata, F. Vysloužil, P. Fitl, O. Ekrt, J. Seidl, V. Myslík, J. Hofmann, J. Náhlík, J. Vlček, L. Kučera, Doped polypyrrole for MAPLE deposition: Synthesis and characterization, *Synth. Met.* 160 (2010) 1081–1085.  
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2010.02.030>.
- [87] L. Mei Yee, A. Kassim, H. Ekramul Mahmud, A. Mohd Sharif, M. Jelas Haron, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMER COMPOSITE FILMS: POLYPYRROLE AND POLYETHYLENE GLYCOL,

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Malaysian J. Anal. Sci. 11 (2007) 133–138.
- [88] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283–293. <https://doi.org/10.1039/A807124A>.
- [89] S. Li, Y. Qiu, X. Guo, Influence of doping anions on the ion exchange behavior of polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 2307–2314. <https://doi.org/10.1002/APP.30721>.
- [90] D.P. Park, S.T. Lim, J.Y. Lim, H.J. Choi, S.B. Choi, Electrorheological characteristics of solvent-cast polypyrrole/clay nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1365–1371. <https://doi.org/10.1002/APP.29636>.
- [91] S.J. Peighambardoust, B. Pourabbas, Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites via One-pot Emulsion Polymerization, *Macromol. Symp.* 247 (2007) 99–109. <https://doi.org/10.1002/MASY.200750112>.
- [92] R.E. Myers, Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles, *J. Electron. Mater.* 15 (1986) 61–69. <https://doi.org/10.1007/BF02649904/METRICS>.
- [93] T. Álvarez, R. Ramírez, Dimerization of Pyrrole, *Turkish J. Chem.* 22 (1998) 87–90. <https://doi.org/>.
- [94] S. Bousalem, C. Mangeney, M.M. Chehimi, T. Basinska, B. Miksa, S. Slomkowski, Synthesis, characterization and potential biomedical applications of N-succinimidyl ester functionalized, polypyrrole-coated polystyrene latex particles, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2004) 1301–1307. <https://doi.org/10.1007/S00396-004-1065-8/METRICS>.
- [95] S. PANERO, G. ABBATI, D. RENIER, V. CRESCENZI, BIOMATERIAUX POLYMERES ELECTRIQUEMENT CONDUCTEURS, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION DE CES BIOMATERIAUX DANS LE DOMAINE BIOMEDICAL ET LE DOMAINE DES SERVICES DE SANTE, (2003).
- [96] A. Frattini, N. Pellegrini, D. Nicastro, O. De Sanctis, Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 148–152. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2005.04.023>.
- [97] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 177–182. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.02.012>.
- [98] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramírez, M.J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* 16 (2005) 2346. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>.
- [99] E. Ülkür, O. Oncul, H. Karagoz, E. Yeniz, B. Çeliköz, Comparison of silver-coated dressing (Acticoat™), chlorhexidine acetate 0.5% (Bactigrass®), and fusidic acid 2% (Fucidin®) for topical antibacterial effect in methicillin-resistant *Staphylococci*-contaminated, full-skin thickness rat burn wounds, *Burns* 31 (2005) 874–877. <https://doi.org/10.1016/J.BURNS.2005.05.002>.
- [100] V. Alt, T. Bechert, P. Steinrücke, M. Wagener, P. Seidel, E. Dingeldein, E. Domann, R. Schnettler, An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement, *Biomaterials* 25 (2004) 4383–4391.

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.10.078>.
- [101] G. Gosheger, J. Harges, H. Ahrens, A. Streitburger, H. Buerger, M. Erren, A. Günsel, F.H. Kemper, W. Winkelmann, C. Von Eiff, Silver-coated megaendoprostheses in a rabbit model—an analysis of the infection rate and toxicological side effects, *Biomaterials* 25 (2004) 5547–5556. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2004.01.008>.
- [102] M.E. Rupp, T. Fitzgerald, N. Marion, V. Helget, S. Puumala, J.R. Anderson, P.D. Fey, Effect of silver-coated urinary catheters: Efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance, *Am. J. Infect. Control* 32 (2004) 445–450. <https://doi.org/10.1016/J.AJIC.2004.05.002>.
- [103] U. Samuel, J.P. Guggenbichler, Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter, *Int. J. Antimicrob. Agents* 23 (2004) 75–78. <https://doi.org/10.1016/J.IJANTIMICAG.2003.12.004>.
- [104] M. Bosetti, A. Massè, E. Tobin, M. Cannas, Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity, *Biomaterials* 23 (2002) 887–892. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00198-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00198-3).
- [105] H.J. Lee, S.H. Jeong, Bacteriostasis and Skin Innoxiousness of Nanosize Silver Colloids on Textile Fabrics, <Http://Dx.Doi.Org/10.1177/0040517505053952> 75 (2005) 551–556. <https://doi.org/10.1177/0040517505053952>.
- [106] T. Yuranova, A.G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 161 (2003) 27–34. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00204-1).
- [107] W.L. Chou, D.G. Yu, M.C. Yang, The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment, *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005) 600–607. <https://doi.org/10.1002/PAT.630>.
- [108] E.L.M. Wong, R.W.Y. Sun, N.P.Y. Chung, C.L.S. Lin, N. Zhu, C.M. Che, A mixed-valent ruthenium-oxo oxalato cluster  $\text{Na}_7[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$  with potent anti-HIV activities, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4938–4939. [https://doi.org/10.1021/JA057883K/SUPPL\\_FILE/JA057883KSI20060321\\_013632.PDF](https://doi.org/10.1021/JA057883K/SUPPL_FILE/JA057883KSI20060321_013632.PDF).
- [109] M.E. Samberg, E.G. Lobo, S.J. Oldenburg, N.A. Monteiro-Riviere, Silver nanoparticles do not influence stem cell differentiation but cause minimal toxicity, *Nanomedicine (Lond)*. 7 (2012) 1197–1209. <https://doi.org/10.2217/NNM.12.18>.
- [110] S. Ouellet, Lumière sur le transfert d'énergie résonant entre métal et fluorophores : à la recherche des photons perdus Thèse en cotutelle Doctorat en chimie, (n.d.).
- [111] K. Maaz, Silver nanoparticles : fabrication, characterization and applications, (2018) 275. [https://books.google.com/books/about/Silver\\_Nanoparticles.html?hl=fr&id=iHuQDwAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Silver_Nanoparticles.html?hl=fr&id=iHuQDwAAQBAJ) (accessed September 21, 2024).
- [112] F. Zhang, G.K. Wolf, X. Wang, X. Liu, Surface properties of silver doped titanium oxide films, *Surf. Coatings Technol.* 148 (2001) 65–70. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01305-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01305-6).

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [113] J.C. Lin, C.Y. Wang, Effect of surface properties of silver powder on the sintering of its thick-film conductor, *Mater. Chem. Phys.* 45 (1996) 253–261. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(96\)80116-7](https://doi.org/10.1016/0254-0584(96)80116-7).
- [114] F. Zaera, A.J. Gellman, G.A. Somorjai, Surface Science Studies of Catalysis: Classification of Reactions, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 24–31. [https://doi.org/10.1021/AR00121A004/ASSET/AR00121A004.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/AR00121A004/ASSET/AR00121A004.FP.PNG_V03).
- [115] D.M. Hercules, A. Proctor, M. Houalla, Quantitative Analysis of Mixed Oxidation States in Supported Catalysts, *Acc. Chem. Res.* 27 (1994) 387–393. [https://doi.org/10.1021/AR00048A001/ASSET/AR00048A001.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/AR00048A001/ASSET/AR00048A001.FP.PNG_V03).
- [116] Z.J. Jiang, C.Y. Liu, L.W. Sun, Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1730–1735. <https://doi.org/10.1021/JP046032G>.
- [117] M. Ip, S.L. Lui, V.K.M. Poon, I. Lung, A. Burd, Antimicrobial activities of silver dressings: An in vitro comparison, *J. Med. Microbiol.* 55 (2006) 59–63. <https://doi.org/10.1099/JMM.0.46124-0/CITE/REFWORKS>.
- [118] L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.S. Chen, G. Chen, Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications, *Drug Discov. Today* 20 (2015) 595–601. <https://doi.org/10.1016/J.DRUDIS.2014.11.014>.
- [119] Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G. V Lisichkin, Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.* 77 (2008) 233–257. <https://doi.org/10.1070/RC2008V077N03ABEH003751/XML>.
- [120] C. Piérard-Franchimont, P. Quatresooz, P. Paquet, F. Henry, G.E. Piérard, [How I treat... the critical bacterial colonization of a leg ulcer. The Yin and the Yang features of silver-based dressings], *Rev. Med. Liege* 59 (2004) 403–406. <https://europepmc.org/article/med/15346978> (accessed September 20, 2024).
- [121] S.S. Birla, V. V. Tiwari, A.K. Gade, A.P. Ingle, A.P. Yadav, M.K. Rai, Fabrication of silver nanoparticles by Phoma glomerata and its combined effect against Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus aureus, *Lett. Appl. Microbiol.* 48 (2009) 173–179. <https://doi.org/10.1111/J.1472-765X.2008.02510.X>.
- [122] Y. Li, S. Zhang, Q. Yu, W. Yin, The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a sol–gel method, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9254–9258. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2007.05.057>.
- [123] I. Camps, M. Borlaf, M.T. Colomer, R. Moreno, L. Duta, C. Nita, A. Perez Del Pino, C. Logofatu, R. Serna, E. György, Structure-property relationships for Eu doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by a laser assisted technique from colloidal sols, *RSC Adv.* 7 (2017) 37643–37653. <https://doi.org/10.1039/C7RA05074G>.
- [124] B. Trujillo-Navarrete, M. del Pilar Haro-Vázquez, R.M. Félix-Navarro, F. Paraguay-Delgado, H. Alvarez-Huerta, S. Pérez-Sicairos, E.A. Reynoso-Soto, Effect of Nd<sup>3+</sup> doping on structure, microstructure, lattice distortion and electronic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Rare Earths* 35 (2017) 259–270. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60909-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60909-8).
- [125] S. Çeşmeli, C. Biray Avci, Application of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in cancer therapies, *J. Drug Target.* 27 (2019) 762–766.

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

- <https://doi.org/10.1080/1061186X.2018.1527338>.
- [126] G. Govindasamy, P. Murugasen, S. Sagadevan, Investigations on the Synthesis, Optical and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) method, *Mater. Res.* 19 (2016) 413–419. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0411>.
- [127] B. Arora, M. Murar, V. Dhumale, Antimicrobial potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles against MDR *Pseudomonas aeruginosa*, *J. Exp. Nanosci.* 10 (2015) 819–827. <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.902544>.
- [128] S. Di Mo, W.Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- [129] W. Ren, Y. Yan, L. Zeng, Z. Shi, A. Gong, P. Schaaf, D. Wang, J. Zhao, B. Zou, H. Yu, G. Chen, E.M.B. Brown, A. Wu, A Near Infrared Light Triggered Hydrogenated Black TiO<sub>2</sub> for Cancer Photothermal Therapy, *Adv. Healthc. Mater.* 4 (2015) 1526–1536. <https://doi.org/10.1002/ADHM.201500273>.
- [130] V. V. Hoang, H. Zung, N.H.B. Trong, Structural properties of amorphous TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Eur. Phys. J. D* 2007 443 44 (2007) 515–524. <https://doi.org/10.1140/EPJD/E2007-00186-5>.
- [131] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1173–1179. [https://doi.org/10.1021/CM902613H/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2009-02613H\\_0012.GIF](https://doi.org/10.1021/CM902613H/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2009-02613H_0012.GIF).
- [132] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chinese Sci. Bull.* 2011 5616 56 (2011) 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/S11434-011-4476-1>.
- [133] P.Y. Simons, F. Dachille, The structure of TiO<sub>2</sub>II, a high-pressure phase of TiO<sub>2</sub>, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 334–336. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67002713>.
- [134] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, New hollandite oxides: TiO<sub>2</sub>(H) and K<sub>0.06</sub>TiO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 78–82. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90204-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90204-1).
- [135] A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer, Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices, *Nat.* 2000 4066799 406 (2000) 1032–1038. <https://doi.org/10.1038/35023243>.
- [136] W. Li, C. Ni, H. Lin, C.P. Huang, S.I. Shah, Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6663–6668. <https://doi.org/10.1063/1.1807520>.
- [137] A. Selloni, Anatase shows its reactive side, *Nat. Mater.* 2008 78 7 (2008) 613–615. <https://doi.org/10.1038/nmat2241>.
- [138] A.K. Tripathi, M.K. Singh, M.C. Mathpal, S.K. Mishra, A. Agarwal, Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 114–120. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2012.09.012>.
- [139] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, Effects

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- of Nb doping on the TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile phase transition, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 853–861. <https://doi.org/10.1063/1.1487915>.
- [140] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis, *Appl. Catal. B Environ.* 26 (2000) 207–215. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00122-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00122-3).
- [141] P. Dennis Christy, N.S. Nirmala Jothi, N. Melikechi, P. Sagayaraj, Synthesis, structural and optical properties of well dispersed anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by non-hydrothermal method, *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) 484–488. <https://doi.org/10.1002/CRAT.200900001>.
- [142] S. Auvinen, M. Alatalo, H. Haario, J.P. Jalava, R.J. Lamminmäki, Size and shape dependence of the electronic and spectral properties in TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8484–8493. [https://doi.org/10.1021/JP112114P/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2010-12114P\\_0002.GIF](https://doi.org/10.1021/JP112114P/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2010-12114P_0002.GIF).
- [143] S.F. Shaikh, R.S. Mane, B.K. Min, Y.J. Hwang, O.S. Joo, D-sorbitol-induced phase control of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells, *Sci. Reports* 2016 61 6 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep20103>.
- [144] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10095–10130. [https://doi.org/10.1021/CR400606N/ASSET/CR400606N.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/CR400606N/ASSET/CR400606N.FP.PNG_V03).
- [145] A. Gogos, K. Knauer, T.D. Bucheli, Nanomaterials in plant protection and fertilization: Current state, foreseen applications, and research priorities, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 9781–9792. [https://doi.org/10.1021/JF302154Y/SUPPL\\_FILE/JF302154Y\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/JF302154Y/SUPPL_FILE/JF302154Y_SI_001.PDF).
- [146] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13211–13241. [https://doi.org/10.1021/JP204364A/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2011-04364A\\_0047.GIF](https://doi.org/10.1021/JP204364A/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2011-04364A_0047.GIF).
- [147] K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, Photocatalytic Reactions Involving Radical Chain Reactions Using Microelectrodes†, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2617–2620. <https://doi.org/10.1021/JP9627281>.
- [148] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.06.001>.
- [149] J. Löberg, J. Perez Holmberg, I. Mattisson, A. Arvidsson, E. Ahlberg, Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Films and the Effect on Apatite-Forming Ability, *Int. J. Dent.* 2013 (2013) 139615. <https://doi.org/10.1155/2013/139615>.
- [150] J.Y. Park, J.E. Davies, Red blood cell and platelet interactions with titanium implant surfaces, *Clin. Oral Implants Res.* 11 (2000) 530–539. <https://doi.org/10.1034/J.1600-0501.2000.011006530.X>.
- [151] A.M. Allahverdiyev, E.S. Abamor, M. Bagirova, M. Rafailovich, Antimicrobial Effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O Nanoparticles Against Drug-Resistant Bacteria and

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Leishmania Parasites, *Future Microbiol.* 6 (2011) 933–940.  
<https://doi.org/10.2217/FMB.11.78>.
- [152] L. Zan, W. Fa, T. Peng, Z. kui Gong, Photocatalysis effect of nanometer TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-coated ceramic plate on Hepatitis B virus, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 86 (2007) 165–169. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOBIO.2006.09.002>.
- [153] D.B. Hamal, J.A. Haggstrom, G.L. Marchin, M.A. Ikenberry, K. Hohn, K.J. Klabunde, A multifunctional biocide/sporicide and photocatalyst based on titanium dioxide (tio<sub>2</sub>) codoped with silver, carbon, and sulfur, *Langmuir* 26 (2010) 2805–2810.  
[https://doi.org/10.1021/LA902844R/SUPPL\\_FILE/LA902844R\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/LA902844R/SUPPL_FILE/LA902844R_SI_001.PDF).
- [154] C. Ungureanu, S. Popescu, G. Purcel, V. Tofan, M. Popescu, A. Sălăgeanu, C. Pîrvu, Improved antibacterial behavior of titanium surface with torularhodin–polypyrrole film, *Mater. Sci. Eng. C* 42 (2014) 726–733.  
<https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2014.06.020>.
- [155] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23710–23725. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>.
- [156] S. Wang, C. Xiao, Y. Xing, H. Xu, S. Zhang, Carbon nanofibers/nanosheets hybrid derived from cornstalks as a sustainable anode for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6742–6746. <https://doi.org/10.1039/C5TA00050E>.
- [157] M.A. Salam, M. Mokhtar, S.N. Basahel, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies, *J. Alloys Compd.* 500 (2010) 87–92.  
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.03.217>.
- [158] S.J. Hawkins, N.M. Ratcliffe, A study of the effects of acid on the polymerisation of pyrrole, on the oxidative polymerisation of pyrrole and on polypyrrole, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2057–2062. <https://doi.org/10.1039/B001912G>.
- [159] S.H. Lee, J. Bae, S.W. Lee, J.W. Jang, Improvement of polypyrrole nanowire devices by plasmonic space charge generation: high photocurrent and wide spectral response by Ag nanoparticle decoration, *Nanoscale* 7 (2015) 17328–17337.  
<https://doi.org/10.1039/C5NR04537A>.
- [160] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole: Conductivity changes, *Synth. Met.* 157 (2007) 53–59.  
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2006.12.006>.
- [161] K. Ghanbari, Fabrication of silver nanoparticles-polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine, *Synth. Met.* 195 (2014) 234–240.  
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2014.06.014>.
- [162] J. Wen, Y. Tian, Z. Mei, W. Wu, Y. Tian, Synthesis of polypyrrole nanoparticles and their applications in electrically conductive adhesives for improving conductivity, *RSC Adv.* 7 (2017) 53219–53225. <https://doi.org/10.1039/C7RA09725E>.
- [163] M. Habib Ullah, C.S. Ha, In situ prepared polypyrrole–Ag nanocomposites: optical properties and morphology, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7536–7544.  
<https://doi.org/10.1007/S10853-016-0033-2/METRICS>.
- [164] F. Liu, Y. Yuan, L. Li, S. Shang, X. Yu, Q. Zhang, S. Jiang, Y. Wu, Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- and antibacterial property, *Compos. Part B Eng.* 69 (2015) 232–236.  
<https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2014.09.030>.
- [165] D. Wang, Y. Wang, X. Li, Q. Luo, J. An, J. Yue, Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole–TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by ‘in situ’ method, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1162–1166. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2007.10.027>.
- [166] S.C. Buenviaje, K.A.S. Usman, L.M. Payawan, Synthesis and characterization of titanium dioxide-polypyrrole nanocomposites for the photodegradation of bromophenol blue, *AIP Conf. Proc.* 1958 (2018) 20015.  
<https://doi.org/10.1063/1.5034546/756530>.
- [167] E. Ngaboyamahina, Synthèse et caractérisation électrochimiques de structures TiO<sub>2</sub> nanotubulaire/polymères conducteurs., (2014).
- [168] M. OUYANG, R. BAI, Y. XU, C. ZHANG, C. an MA, M. WANG, H. zheng CHEN, Fabrication of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposite via electrochemical process and its photoconductivity, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 1572–1577.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60072-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60072-8).
- [169] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042–2047.  
<https://doi.org/10.1063/1.356306>.
- [170] Y. Cao, H. Tan, T. Shi, T. Shi, T. Tang, J. Li, Preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 546–552. <https://doi.org/10.1002/JCTB.1831>.
- [171] J. Bahadur, S. Agrawal, V. Panwar, A. Parveen, K. Pal, Antibacterial properties of silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized via sol-gel technique, *Macromol. Res.* 24 (2016) 488–493. <https://doi.org/10.1007/S13233-016-4066-9/METRICS>.
- [172] T. Kodom, E. Rusen, I. Călinescu, A. Mocanu, R. Șomoghi, A. Dinescu, A. Diacon, C. Boscornea, Silver Nanoparticles Influence on Photocatalytic Activity of Hybrid Materials Based on TiO<sub>2</sub> P25, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 210734.  
<https://doi.org/10.1155/2015/210734>.
- [173] D. Cottinet, Diversité phénotypique et adaptation chez *Escherichia Coli* étudiées en millifluidique digitale, (2013). <https://pastel.hal.science/pastel-00981358> (accessed September 20, 2024).
- [174] J. Lombard, Once upon a time the cell membranes: 175 years of cell boundary research, *Biol. Direct* 9 (2014) 1–35. <https://doi.org/10.1186/S13062-014-0032-7/FIGURES/11>.
- [175] J.G.. Black, L.J.. Black, *Microbiology : principles and explorations*, (2018).  
<https://books.google.com/books/about/Microbiology.html?hl=fr&id=qHafDwAAQBAJ> (accessed September 20, 2024).
- [176] T.J. Silhavy, D. Kahne, S. Walker, *The Bacterial Cell Envelope*, Cold Spring Harb. *Perspect. Biol.* 2 (2010) a000414. <https://doi.org/10.1101/CSHPERSPECT.A000414>.
- [177] M.A. Ansari, H.M. Khan, A.A. Khan, M.K. Ahmad, A.A. Mahdi, R. Pal, S.S. Cameotra, Interaction of silver nanoparticles with *Escherichia coli* and their cell envelope biomolecules, *J. Basic Microbiol.* 54 (2014) 905–915.  
<https://doi.org/10.1002/JOBM.201300457>.

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [178] K. Boutarfa, A. Saoudi, K. Boufligha, H. Benbouzid, R. Mihoub, M. Bensouilah, The effect of titanium dioxide nanoparticles against cyanobacterial microorganisms, Egypt. J. Aquat. Biol. Fish. 25 (2021) 13. <https://doi.org/10.21608/EJABF.2021.172130>.
- [179] K. Kalwar, D. Shan, Antimicrobial effect of silver nanoparticles (AgNPs) and their mechanism – a mini review, Micro Nano Lett. 13 (2018) 277–280. <https://doi.org/10.1049/MNL.2017.0648>.

# *Chapitre II*

*Méthodes d'élaboration et techniques de  
caractérisation*

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

### II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur les moyens expérimentaux utilisés au cours de notre travail. Il est divisé en deux parties qui présentent successivement les outils utilisés lors des différentes étapes de préparation des couches minces de polypyrrole et de leur analyse.

La première partie donne un aperçu sur des matériaux et équipements utilisés pendant le processus d'électropolymerisation, tels que les différentes étapes de préparations de surface spécifiques de l'électrode de travail, la composition des électrolytes. Le dispositif expérimental est également détaillé, ainsi que les conditions de formation des films. Une deuxième partie est consacrée à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés électrochimiques et morphologiques.

### II.2 Matériaux et produits chimiques

#### II.2.1 Type et composition chimique du l'électrode utilisée

Un acier inoxydable avec une composition chimique différente a été utilisé dans ce travail comme électrode de travail sur laquelle a été déposée des films minces nanocomposites à base de polypyrrole. La composition chimique du métal utilisé comme électrode est résumée dans le **tableau II.1**.

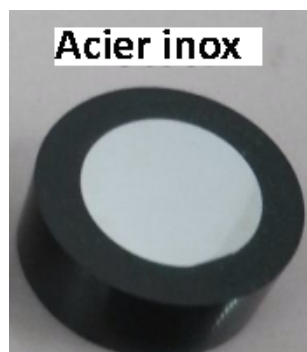
Substrats	<i>Composition chimique</i>								
	<i>C %</i>	<i>Mn %</i>	<i>Si %</i>	<i>S %</i>	<i>P %</i>	<i>Cr %</i>	<i>Ni %</i>	<i>Mo %</i>	<i>Fe %</i>
<b>Inox 316L</b>	<b>0.03</b>	<b>1.7</b>	<b>0.4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>17</b>	<b>9</b>	<b>2</b>	<b>69.87</b>

#### II.2.2 Préparation et prétraitement de l'électrode

**Découpage** : L'acier inox 316L d'un diamètre de 20 mm est découpé à l'aide de la tronçonneuse de laboratoire STRUERS ACCUTOM-100 pour obtenir des disques d'épaisseur identique (6 mm).

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

**Enrobage de résine** : L'acier (substrat) obtenu après l'opération de découpe est encastré à chaud avec une résine phénolique à l'aide de la STRUERS CITOPRESS-30 pour délimiter une surface de  $3,14 \text{ cm}^2$ . Les substrats encastrés sont illustrés à la figure II.1.

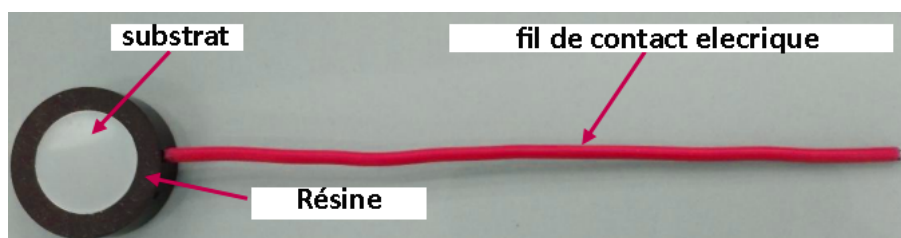


**FIGURE II.1** Géométrie du disque enrobé de résine utilisé comme électrode.

**Polissage mécanique** : Après l'enrobage de résine, la surface de l'électrode est polie mécaniquement avec la polisseuse mécanique STRUERS TegraPol-35 en utilisant des papiers abrasifs Si-C (220, 500, 800, 1200, 2400 et 4000).

**Dégraissage chimique** : Après l'opération de polissage, la surface polie est dégraissée chimiquement dans une solution commerciale spéciale de pH= 11 (Fisher scientific) à l'aide d'un bain à ultrasons.

**Raccordement électrique** : pour assurer le contact électrique avec l'électrode préparée, ce dernier a été enrobé de résine est ensuite percé latéralement et soudé avec un fil de contact électrique en cuivre, comme illustré à la figure II.2.



**FIGURE II.2** Forme de l'électrode préparé comme cathode.

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

**Polissage chimique** : enfin, les substrats sont activés dans une solution d'acide HCl (10% par volume) pendant 20 secondes, rincés avec de l'eau distillée et immergés directement dans le bain de galvanoplastie.

### II.2.3 Préparation des films

#### II.2.3.a Préparation des films de polypyrrole

Les films de polypyrrole sont électrodéposés à partir d'une solution organique dont les noms, les formulations chimiques et la marque de tous les produits utilisés dans cette étude sont résumés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2** : Composition de la solution d'électropolymérisation de PPy

Nom du produit	Formulation chimique	Rôle	Marque et pureté
Pyrrrole	$C_4H_5N$	Source de polypyrrole	Aldrich Sigma- (99%)
Acetonitrile	$CH_3CN$	Solvent organique	Sigma Aldrich ( $\geq 98\%$ )
Perchlorate de lithium	$LiClO_4$	Electrolyte support	Sigma Aldrich Reagent Plus® ( $\geq 99\%$ )

#### II.2.3.b Préparation des nanoparticules d'argents (AgNPs)

Les nanoparticules d'argents (Ag NPs) sont électrodéposés à partir d'une solution aqueuse en utilisant les produits cités dans le tableau II.3.

**Tableau II.3** : Composition de la solution d'électrodépositions de (Ag NPs)

Nom du produit	Formulation chimique	Rôle	Marque et pureté
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Source des nanoparticules d'argents (Ag Nps)	Aldrich Sigma- (99%)
Nitrate de sodum	$NaNO_3$	Electrolyte support	Sigma Aldrich ( $\geq 98\%$ )

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

### II.2.4 Paramètres et montage expérimental

#### II.2.4.a) Paramètres expérimentaux

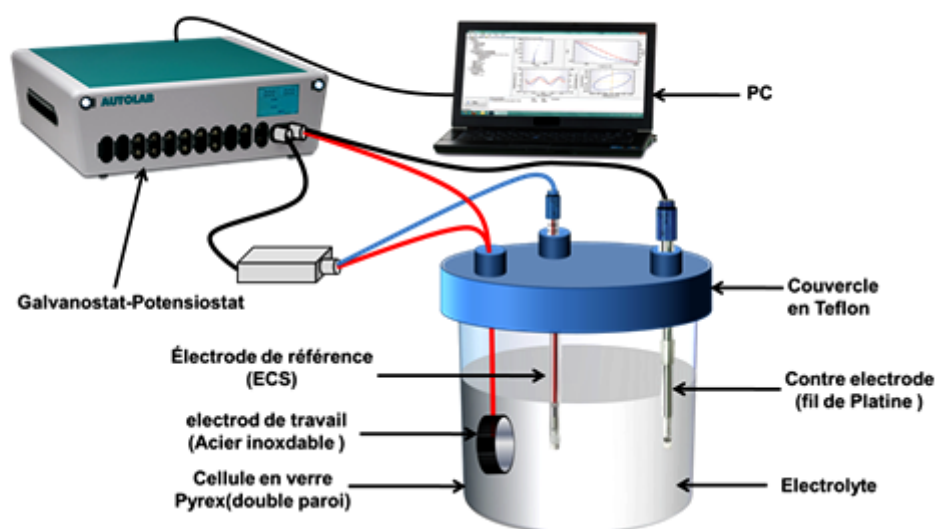
Dans cette étude, la formation des films de PPy, PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs a été réalisée électrochimiquement par chronoampérométrie (CA) et par chronoampérométrie rapide en imposant un potentiel de 1.17V/ECS pour une durée de 400s pour déposer PPy et PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et un potentiel de -0.8 V/ECS pour une durée de t<sub>1</sub>= 0.1s, t<sub>2</sub>=1s pour déposer AgNPs.

#### II.2.4.b) Montage expérimental

Le dispositif expérimental électrochimique utilisé et la procédure de synthèse électrochimique dans ce travail est présenté dans la Figure (II.3) et (II.4).

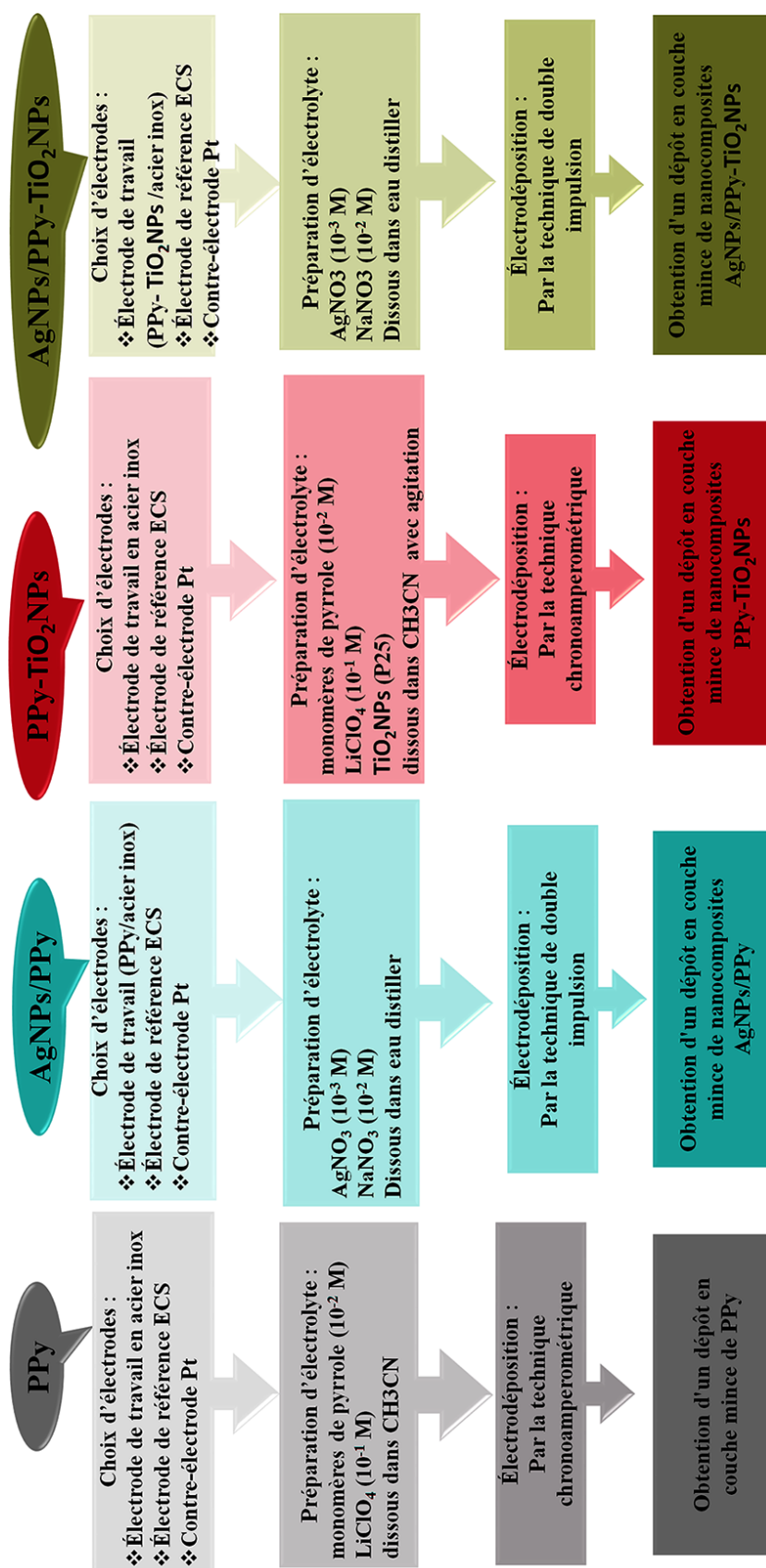
Une cellule en verre pyrex à double paroi d'un volume total de 150 ml est utilisée comme récipient pour la solution électrolytique. Un substrat en acier inox préalablement préparés sont utilisés comme électrode de travail. Une électrode en platine est utilisée comme électrode auxiliaire. Toutes les valeurs de potentiels sont mesurées par rapport à une électrode de référence au Calomel saturée de chlorure de potassium (ECS).

L'intensité du courant et le potentiel dans la cellule électrochimique sont fournis et contrôlés par l'utilisation du potentiostat-galvanostat Autolab 302 N piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel Nova 1.10.



**FIGURE II.3** Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition [1].

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation



**FIGURE II.4** Schéma de la procédure de synthèse électrochimique.



## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

### **II.3 Caractérisations des films composites**

Après la préparation des films composites, il est nécessaire de procéder à leur caractérisation par les différents moyens disponibles tels que la méthode électrochimique, morphologique et structurale.

#### **II.3.1 Caractérisations électrochimiques**

On rappelle que toutes les mesures électrochimiques (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, chronoampérométrie rapide et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été effectuées dans une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes, en utilisant le Potentiostat-Galvanostat Autolab 302N interfacé à un PC avec le logiciel NOVA 1.10.

#### **II.3.2 Caractérisations microstructurales**

La morphologie des couches de PPy et d'AgPs/PPy a été observée au microscope électronique à balayage JEOL JSM-7001F à une tension d'accélération de 12 kV. La distribution de taille des AgPs électrodéposées a été effectuée sur des images SEM à l'aide le logiciel (gratuit) ImageJ, où 150 particules ont été prises en compte dans chaque mesure. La composition des AgNPs a été analysée par EDS couplé au SEM et également par DRX en utilisant un diffractomètre à rayons X Bruker D8 advance avec une source de radiation Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) dans l'intervalle d'angle entre 20 et 90°.

#### **II.3.3 Caractérisations antibactériennes**

L'activité antimicrobienne des films PPy et PPy /AgPs a été évaluée dans des conditions dynamiques selon la méthode ASTM E 2149-01 contre une bactérie gram-négative (*Escherichia coli* ATCC 25922), et une bactérie gram-positif (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923). Les souches ont été fournies par le Laboratoire de Microbiologie Appliquée (Université Sétif -1- ). Les bactéries ont été cultivées sur milieu Luria-Bertani (LB) à 37 °C pendant 24 h. 100  $\mu$ l de chaque culture bactérienne ( $10^8$  UFC/ml) ont étéensemencés dans 10 ml d'eau physiologique contenant le produit à la concentration de 1 mg/ml. Les tubes sont incubés dans un bain-marie en agitant à 200 rpm pendant 4 h. Des séries de dilutions décimales ont été réalisées pour chaque traitement. 100  $\mu$ L de chaque dilution ont été étalés sur des boîtes de Pétri contenant de la gélose nutritive et incubés à 37 °C pendant 18-24 h.

## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

La lecture a été réalisée en comptant le nombre de colonies exprimé en unités formatrices de colonies (UFC/ml). Le taux d'inhibition de la croissance bactérienne a été calculé par rapport au nombre de colonies témoins.

### **II.4 Techniques de caractérisation électrochimique**

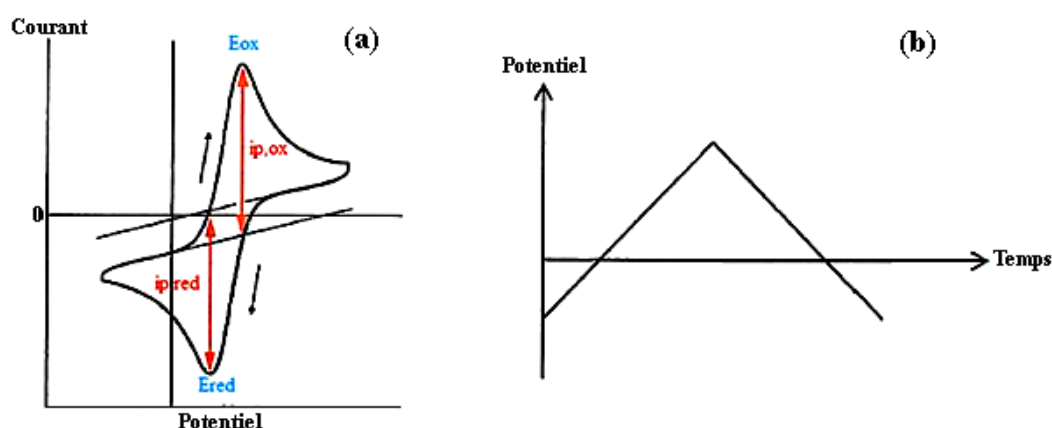
#### **II.4.1 Voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique couramment utilisée pour mesurer les variations de courant en fonction de la tension appliquée à une cellule électrochimique. Elle consiste à faire varier le potentiel  $E(t)$  entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tout en enregistrant l'intensité du courant  $I(t)$  qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Très prisée en électrochimie, cette méthode permet non seulement de fabriquer des matériaux, mais également de les caractériser. Elle offre aussi la possibilité d'étudier la réponse d'espèces redox, qu'elles soient en solution ou immobilisées sur la surface de l'électrode de travail.

La voltampérométrie cyclique repose sur la mesure du courant généré par un balayage linéaire du potentiel entre des limites  $E_{inf}$  et  $E_{sup}$ , définies par l'expérimentateur. Plusieurs cycles successifs peuvent être réalisés, chacun étant représenté par un voltampérogramme, qui montre l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. Les mesures consistent en des balayages de potentiel autour d'une valeur donnée, notant l'apparition ou la disparition de réactions électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Des paramètres tels que la vitesse de balayage peuvent renseigner sur la réversibilité de certaines réactions.

Un pic de courant se manifeste dès qu'un analyte est réduit dans la gamme de potentiels étudiée (Figure II.4). Le courant augmente jusqu'à atteindre le potentiel d'oxydation de la substance analysée, puis diminue à mesure que la concentration de l'analyte près de l'électrode décroît. Lors de l'inversion du potentiel, un pic de courant opposé apparaît lorsque le produit formé dans la première réaction d'oxydation est réduit.

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation



**FIGURE II.5** (a) voltampérogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution ; (b) Forme du potentiel imposé par la voltampérométrie cyclique.

Le courant circulant dans le circuit correspond au transfert d'électrons permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode. Ce courant résulte principalement de deux contributions à l'interface électrode/solution (équation 2-2) : le courant capacitif  $I_c$ , associé à la formation de la double couche électrique, et le courant faradique  $I_f$ , lié aux processus d'oxydoréduction.

$$I = I_c + I_f \dots\dots\dots (II-1)$$

Le courant faradique constitue la composante principale et peut s'exprimer de manière plus ou moins complexe en fonction du système étudié. En analysant sa dépendance vis-à-vis de la vitesse de balayage, il est possible de déterminer certaines caractéristiques de la réaction, telles que sa réversibilité ou l'implication d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également en fonction de la concentration de l'espèce électroactive et de la surface de l'électrode. Pour éliminer l'influence de cette dernière, le courant est souvent normalisé par rapport à la surface de l'électrode, ce qui permet de l'exprimer sous forme de densité de courant. Quant au courant capacitif, il dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse de variation du potentiel au cours du temps, ainsi que de la composition du milieu, mais il n'est pas influencé par la concentration de l'espèce électroactive.

La voltampérométrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques les plus performantes pour caractériser les réactions de transfert de charges entre une électrode et un électrolyte. Elle est également utilisée pour étudier les propriétés redox des interfaces ainsi que des composés chimiques présents à la surface de l'électrode.

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

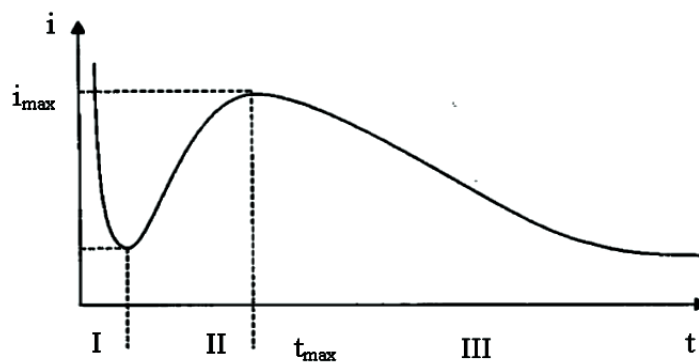
### II.4.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique transitoire similaire à la voltampérométrie, mais dans des conditions de convection naturelle. En voltampérométrie, la variation continue du potentiel appliqué à l'électrode, dans un régime de convection naturelle non stationnaire, complique l'analyse de la réponse  $i = f(t)$ . Pour faciliter l'interprétation quantitative de la réponse électrochimique, on contrôle l'une des deux variables électriques. Cette technique consiste à appliquer un potentiel constant pendant une durée  $t$  et à mesurer le courant en fonction du temps. Le graphe obtenu, appelé transitoire de courant (Fig.2), suit généralement une décroissance du courant décrite par l'équation de Cottrell [2].

$$i = \left( \frac{nFD^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \right) \dots \dots \dots (II-2)$$

Où  $i$  est la densité de courant ( $A.cm^{-2}$ ),

- $n$  : nombre d'électrons échangés,
- $F$  : constante de Faraday(C),
- $D$  : coefficient de diffusion ( $cm^2.s^{-1}$ ),
- $C$  : concentration ( $mole.cm^{-3}$ ),
- $t$  : temps (s).



**FIGURE II.6** Allure générale d'une courbe transitoire "courant -temps"

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

- ▶ Zone I : le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de dépôt.
- ▶ Zone II : le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur  $i_{max}$  au moment  $t_{max}$ .
- ▶ Zone III : le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

### II.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution.

#### II.4.3.1 Mesure d'impédance électrochimique

##### II.4.3.1.1 Principe

L'impédance électrochimique est une technique puissante utilisée pour étudier les processus électrochimiques à la surface des électrodes. Elle repose sur le concept d'impédance, qui combine la résistance ohmique et la réactance induite par les composants du circuit tels que les résistances, les condensateurs et les inductances.

En appliquant un signal sinusoïdal de faible amplitude à l'électrode et en mesurant la réponse en courant également sinusoïdale, on peut caractériser les propriétés électrochimiques de l'interface électrode-électrolyte. Le déphasage entre le potentiel appliqué et le courant résultant dépend des caractéristiques résistives et capacitatives du système.

Cette méthode permet de surveiller et d'analyser divers processus à la surface de l'électrode, tels que la réaction chimique, l'adsorption d'espèces, la diffusion d'ions, etc. En modifiant les conditions expérimentales telles que la fréquence du signal sinusoïdal, on peut obtenir des informations détaillées sur la cinétique des réactions électrochimiques et sur les propriétés de la double couche électrochimique.

Les équations (II-1) et (II-2) décrivent le potentiel appliqué  $E(t)$  et le courant résultant  $I(t)$ , respectivement où  $t$  est le temps et  $I_0$  est l'amplitude des oscillations de courant [3].

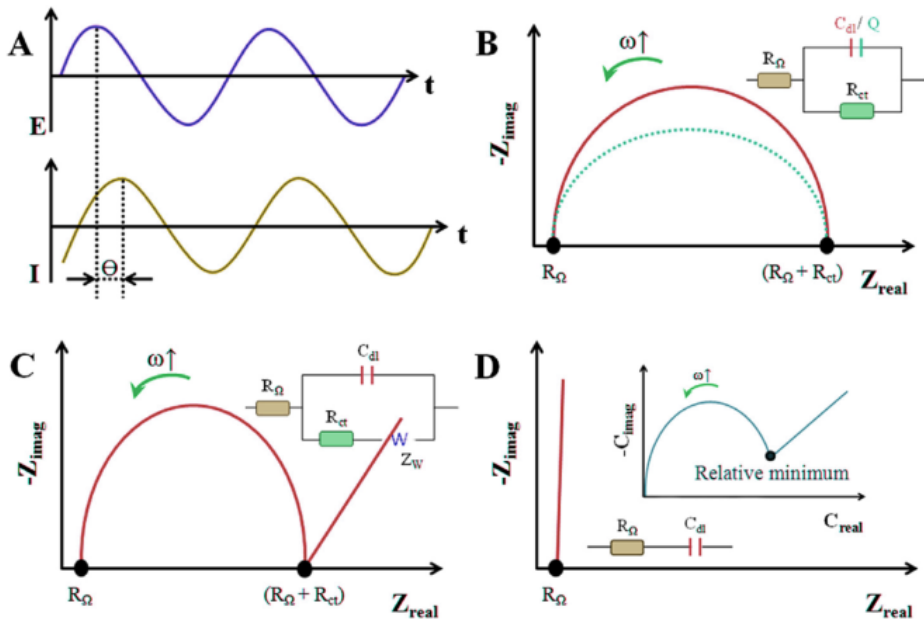
$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \dots \dots \dots (II-3)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \dots \dots \dots (II-4)$$

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

L'impédance du système ( $Z$ ) peut être calculée au moyen d'une expression analogue à la loi d'Ohm, équation (II-3) :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} \dots\dots\dots(II-5)$$



**Figure II.7** (A)Signal sinusoïdal d'excitation appliqué au système B) processus de contrôle cinétique C) processus mixte de contrôle cinétique et de diffusion D) Diagramme de Nyquist pour un système électrochimique non Faradique [4].

Le diagramme de Nyquist est un outil très utile pour analyser la réponse impédance des systèmes électrochimiques. En traçant la partie imaginaire de l'impédance (l'ordonnée) en fonction de la partie réelle (l'abscisse) sur un graphique complexe, il permet de visualiser les caractéristiques du système électrochimique à différentes fréquences. Cette représentation permet de déterminer les paramètres du circuit équivalent, tels que la résistance ( $R$ ), le condensateur ( $C$ ) et l'inductance ( $L$ ), qui décrivent le comportement du système. En interprétant les données expérimentales à l'aide du diagramme de Nyquist, on peut ainsi

## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

obtenir des informations précieuses sur la cinétique du transfert d'électrons et sur la dynamique globale du système électrochimique étudié.

Lorsqu'il s'agit d'adapter les données expérimentales à un modèle de circuit électrique équivalent, le choix du circuit approprié peut être complexe. Il existe différents modèles de circuits équivalents qui peuvent être utilisés en fonction des caractéristiques spécifiques du système étudié. Par exemple, pour les processus faradiques impliquant des couples redox, une attention particulière est souvent portée à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). En revanche, pour les systèmes non faradiques qui ne sont pas basés sur des couples redox, l'analyse de la capacité à double couche ( $C_{dl}$ ) peut être plus pertinente que la  $R_{ct}$  [4–6].

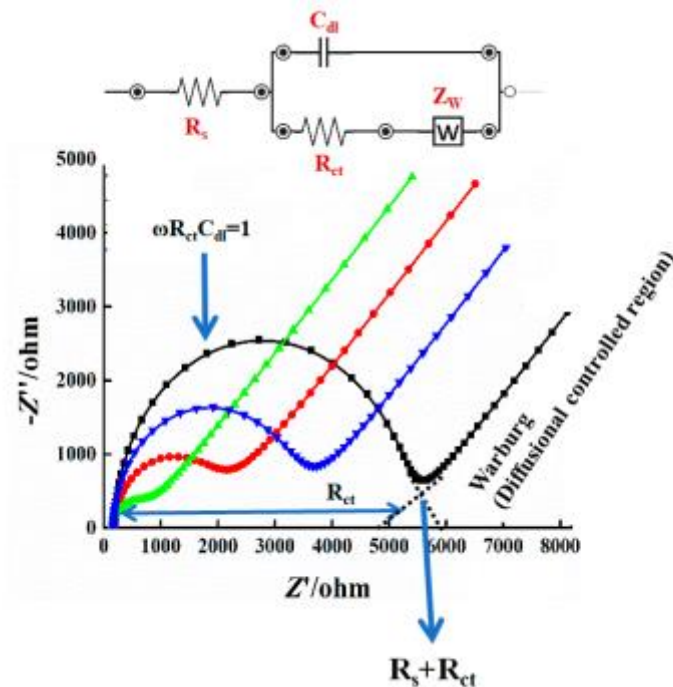
### **II.4.3.1.2 Circuit électrique équivalent**

Les processus électrochimiques associés à l'électrolyte/interface et aux réactions d'oxydoréduction sont simulés/calculés sous la forme d'un circuit électrique (circuit équivalent) impliquant des composants électriques (résistances, condensateurs, inducteurs). La résistance de la solution ( $R_s$ ), la capacité de double couche à la surface de l'électrode ( $C_{dl}$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la résistance de Warburg ( $Z_w$ ) sont simplifiées dans les circuits équivalents de Randles, comme le montre la figure 4 [7]. La résistance de Warburg est le résultat d'un processus de diffusion se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Expérimentalement, le condensateur parfait n'existe pas régulièrement, c'est pourquoi un élément supplémentaire appelé élément à phase constante (CPE) est appliqué pour imiter/modéliser ce comportement de capacité non idéal. Les raisons discutées derrière cela comprennent la rugosité de la surface, la non-homogénéité ou la porosité de la surface des matériaux étudiés [8].

À partir des tracés de Nyquist (des données pratiques doivent d'abord être obtenues), les éléments du circuit équivalent sont déterminés et connectés selon la forme de Nyquist. Par conséquent, la courbe EIS est la donnée la plus importante à obtenir en premier lieu, puis les caractéristiques de surface sont évaluées à partir de la simulation du circuit électrique.

La forme d'un diagramme de Nyquist dépend de la matrice de l'électrode (c'est-à-dire de la composition de l'électrode de travail) et des réponses électrochimiques qui se produisent soit à la surface de l'électrode de travail, soit dans la solution en vrac. Ainsi, différentes courbes de Nyquist peuvent être générées, par exemple, un seul demi-cercle, deux demi-cercles ou deux demi-cercles peuvent être obtenus pour une opération électrochimique spécifique [7].

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation



**FIGURE II.8** Spectres d'impédance expérimentaux et simulés montrant un circuit équivalent simplifié de Randles pour un système électrochimique.

Les processus physiques et chimiques dans les piles à combustible et les dispositifs de stockage de l'énergie peuvent être caractérisés efficacement en utilisant la technique EIS comme outil d'investigation non destructif. Ainsi, l'EIS peut être mise en œuvre pour contrôler la stabilité et la performance de ces matériaux et dispositifs en plus du contrôle de leurs propriétés de transport de charge [9].

### **II.4.3.1.3 Avantages de la méthode**

La spectroscopie d'impédance offre de nombreux avantages par rapport à d'autres méthodes électrochimiques. Parmi les plus significatifs, on peut noter la possibilité d'effectuer des mesures expérimentales avec une grande précision en moyennant la réponse sur une longue période de temps. Cette approche permet également d'identifier facilement les contributions liées à l'électrolyte et celles liées à l'électrode à partir de la réponse du système.

Les avantages de la spectroscopie d'impédance ouvrent un large champ d'applications. Par exemple, elle est utilisée pour mesurer la conductivité des électrolytes, que ce soit dans des



## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

liquides ou des matériaux solides. De plus, elle permet d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes. Ces applications sont particulièrement utiles dans des domaines variés tels que la corrosion, les batteries, et bien d'autres encore.

### **II.5 Techniques spectroscopique de caractérisation**

#### **II.5.1 Diffraction des rayons x (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique dont l'utilisation va de la simple identification des cristaux à la détermination de leur structure atomique. Elle peut fournir des informations cristallographiques très précieuses (arrangement des atomes, paramètres du réseau, etc.) sur une grande variété de matériaux (métaux, polymères, céramiques et composites). Elle permet d'identifier la composition des phases en présence ainsi que leur évolution et transformations, les portions quantitatives des phases dans certains cas (dans les limites de précision de la technique), la taille des cristallites (grains) et leur orientation sur les couches superficielles du matériau (environ 10  $\mu\text{m}$ ), ainsi que les macro/micro contraintes. La technique de diffraction des rayons X repose sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est partiellement réfléchi par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi, et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit significative, la loi de Bragg [10] dans la relation (eq.II.5) doit être vérifiée :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \dots\dots\dots (II.6)$$

$d$  : est la distance perpendiculaire entre les paires de plans adjacents

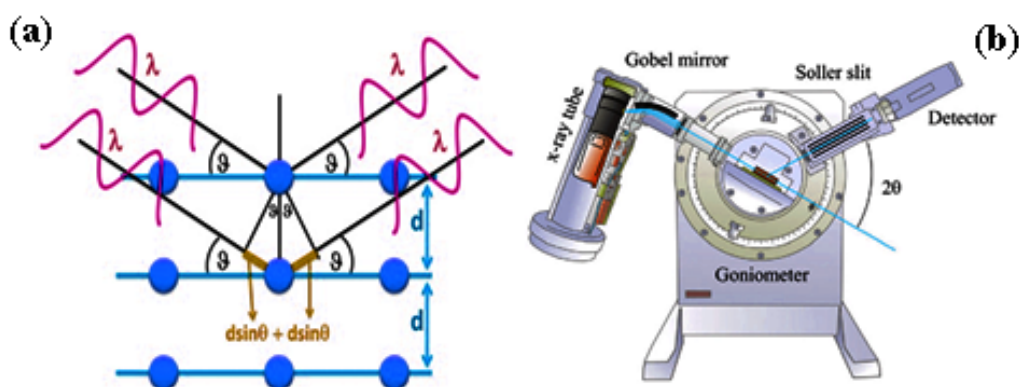
$\theta$  : est l'angle d'incidence ou angle de Bragg

$n$  :  $n$  désigne un nombre entier, appelé ordre de réflexion

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau.

Cette relation montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg  $\theta$  pour déterminer les dimensions et la forme du réseau élémentaire du cristal (figure II.7 (a)). Les amplitudes des ondes réfléchies sont utilisées pour déterminer la structure atomique du motif. Le principe de fonctionnement du diffractomètre à rayons X est illustré à la figure II.7 (b) [11].

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation



**FIGURE II.9** Représentation schématique de l'équation de Bragg (a) et du principe de fonctionnement du diffractomètre à rayons X (b).

Dans le présent travail, la diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil de type Panalytical Empyrean (voir Figure II.8) équipé d'une anti-cathode en cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Ce diffractomètre est basé sur un montage de Bragg Brentano pour lequel la distance échantillon-détecteur est constante quel que soit l'angle  $\theta$  entre le faisceau incident et les plans diffractants. L'identification des phases a été réalisée en comparant les diagrammes de diffraction des rayons X avec la base de données internationale (ICDD : International Centre for Diffraction Data) à l'aide du logiciel High Score Plus (PANalytical X'Pert).



**FIGURE II.10** Diffractomètre à rayons X Panalytical Empyrean utilisé.

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

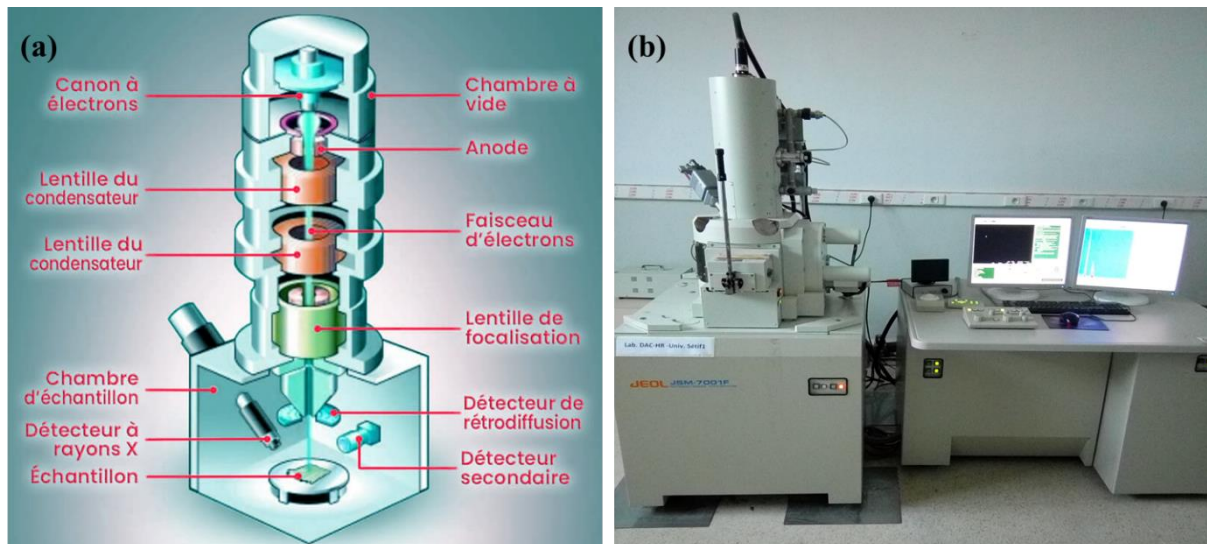
### **II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie**

Le MEB permet d'étudier la morphologie de surface de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique à transmission (x500 000 ou plus). Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.11(a) [12] illustre le schéma de principe de la MEB, où l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de faible énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact, il y a un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB conventionnel, le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter les phénomènes de charge dus aux électrons, la métallisation doit donc être réalisée par exemple avec du carbone ou de l'or pour les isolants. Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou bas vide) permet d'observer dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras et d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, polymères et métaux corrodés), voire en présence de liquide. L'association du microscope à un microanalyseur permet de détecter des rayons X caractéristiques (1 $\mu$ m) en fond continu pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : c'est le mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une cartographie de la distribution des éléments présents sur une plage choisie. On édite autant de cartographies X qu'il y a d'éléments à analyser.

Dans le présent travail, la morphologie et la microstructure des couche mince ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à haute résolution JEOL JSM-7001 F (voir figure II.11 (b)). Il permet de travailler avec une tension d'accélération allant de 0,5 à 30 kV et à une résolution adéquate (1.2 nm at 30 kV, 3.0 nm at 1.0 kV). L'instrument est équipé d'un analyseur de dispersion d'énergie des rayons X (EDS) d'Oxford Instruments, permettant l'analyse et l'identification de la composition chimique/élémentaire de chaque phase du matériau à partir d'un volume inférieur au micron.

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Différentes techniques d'analyse EDS sont utilisées dans cette étude pour déterminer les éléments présents dans les revêtements élaborés, les pistes d'usure et les débris d'usure, telles que : des analyses ponctuelles dans des zones judicieusement choisies, des profils de concentration le long des pistes d'usure, des cartographies de distribution des éléments et des cartes spectrales.



**FIGURE II.11** Schéma de principe du microscope électronique à balayage (a) et image de microscope électronique à balayage JEOL JSM-7001 F (b).

### **II.6 Technique de caractérisation biologique**

#### **II.6.1 Préparation des milieux de culture**

Dans une fiole jaugée une quantité adéquate de la poudre du milieu a été diluée dans l'eau distillée stérile. Le mélange liquide de LB a été versé dans des tubes à essais stériles, puis fermés hermétiquement afin de les utiliser directement après autoclavage.

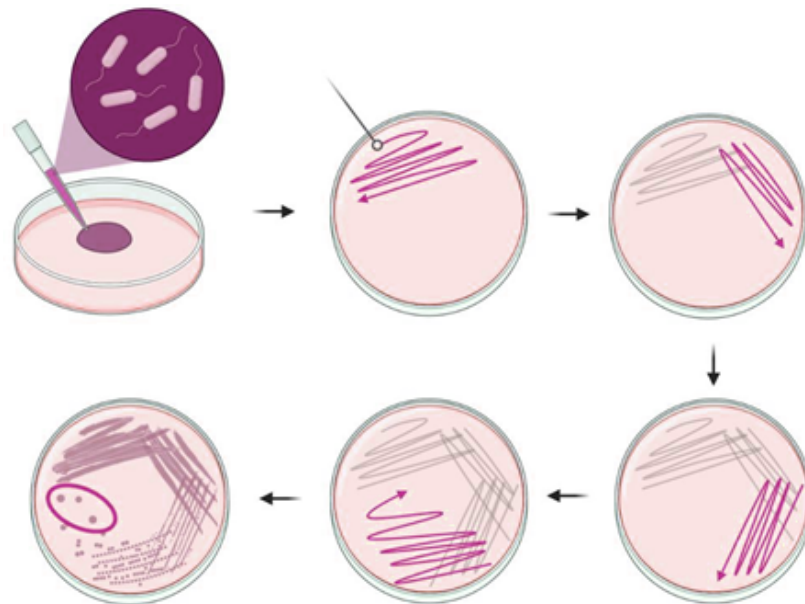
En ce qui concerne le MH et le PDA, le mélange liquide de chaque milieu a été versé dans des flacons en verre stériles, éventuellement fermé afin de les faire passer à l'autoclave. Après le cycle de stérilisation, le liquide de chaque milieu a été coulé dans des boîtes de pétri sur une hauteur de 4 mm et laisser solidifier sur pailleasse.

#### **II.6.2 Préparation des boîtes de culture**

La préparation des boîtes de culture se fait toujours suivant le protocole suivant (voir figure3.11) :

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

- ▶ Gratter délicatement à l'aide d'un cône, un très petit échantillon de la suspension congelée à  $-80^{\circ}\text{C}$  (dans notre cas, suspension congelée contre une bactérie gram-négative (*Escherichia coli* ATCC 25922), et une bactérie gram-positif (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923))
- ▶ Déposer cet échantillon sur la partie supérieure de la boîte de Pétri
- ▶ Puis à l'aide d'un ensemenceur (öse), effectuer des stries serrées par la méthode des quadrants à la surface de la gélose (méthode d'ensemencement)
- ▶ Enfin, placer la boîte ensuite dans un incubateur à  $37^{\circ}\text{C}$  pendant 24h pour que des colonies isolées se forment (figure II.12)



(f) *Formation des Colonies discrètes*

**FIGURE II.12** Méthode d'ensemencement

### II.6.3 Test d'activité antibactérienne

L'activité antimicrobienne de PPy/AgNPs ; PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs a été évaluée contre une bactérie à Gram négatif (*Escherichia coli* ATCC 25922), une bactérie à Gram positif (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923). Les souches ont été fournies par le Laboratoire de microbiologie appliquée de l'Université Sétif -1-. Les bactéries ont été cultivées sur milieu Luria-Bertani (LB) à  $37^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h. 100  $\mu\text{l}$  de chaque culture

## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

bactérienne ( $10^8$  CFU / ml) ont étéensemencées dans 10 ml d'eau physiologique contenant le produit à la concentration de 10mg/ ml. Les tubes sont incubés dans un bain-marie agitant à 200 tr / min pendant 4 h. Des séries de dilutions décimales sont effectuées pour chaque traitement. 100  $\mu$ L de chaque dilution ont été étalés sur des boites de Pétri contenant de la gélose nutritive et incubés à 37 ° C pendant 18-24 h. La lecture a été effectuée en comptant le nombre de colonies exprimé en unités formant colonie (UFC)/ml. Le taux d'inhibition de la croissance des bactéries est calculé par rapport au nombre de colonies témoins.

UFC : une unité formatrice de colonie (UFC) est utilisée pour estimer le nombre de bactéries ou de cellules fongiques viables dans un échantillon. La viabilité est définie comme la capacité de se multiplier via la fission binaire dans des conditions contrôlées.

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

### Références

- [1] N. KHENNAFI UFA Sétif, E. Loubna MENTER UFA Sétif, E. Abderrazak BOUZID UMBI BBA Examinateur Younes BENARIOUA, Mechanical and tribological characterization of electrolytically elaborated (Ni and Ni-Co) deposits, (2022). <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3900> (accessed October 31, 2024).
- [2] J.C. Myland, K.B. Oldham, Cottrell's equation revisited: an intuitive, but unreliable, novel approach to the tracking of electrochemical diffusion, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 344–350. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2004.01.013>.
- [3] C.M. Abdeldjabar, Spectroscopie d'impédance appliquée à la caractérisation des membranes utilisées dans la pile à combustible microbienne, (2016).
- [4] J. Muñoz, R. Montes, M. Baeza, Trends in electrochemical impedance spectroscopy involving nanocomposite transducers: Characterization, architecture surface and bio-sensing, *TrAC Trends Anal. Chem.* 97 (2017) 201–215. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2017.08.012>.
- [5] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341–351. <https://doi.org/10.1063/1.1750906>.
- [6] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, *Mod. Asp. Electrochem.* (2002) 143–248. [https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2\\_2](https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2).
- [7] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M.E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy, *Nat. Rev. Methods Prim.* 1 (2021) 41 (21pages). <https://doi.org/10.1038/S43586-021-00039-W>.
- [8] J. Sun, Y. Liu, Unique Constant Phase Element Behavior of the Electrolyte–Graphene Interface, *Nanomater.* 2019, Vol. 9, Page 923 9 (2019) 923. <https://doi.org/10.3390/NANO9070923>.
- [9] C.T. Cherian, M. Zheng, M. V. Reddy, B.V.R. Chowdari, C.H. Sow, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanowires versus nanoplates: Electrochemical performance and morphological evolution during Li-cycling, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 6054–6060. [https://doi.org/10.1021/AM400802J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2013-00802J\\_0009.GIF](https://doi.org/10.1021/AM400802J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2013-00802J_0009.GIF).
- [10] M.W.L. Bragg, W.L.B. Ragg, B.A. (Communicated, P.W.H. Bragg, \* W Friedrich, P. Snippin, M. Laue, The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* 89 (1913) 248–277. <https://doi.org/10.1098/RSPA.1913.0083>.
- [11] J.R. Skuza, X-ray diffraction (XRD) characterization methods for sigma=3 twin defects in cubic semiconductor (100) wafers, (2014).
- [12] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods* (2016) 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.

# *Chapitre III*

*Etude des nanocomposites*

*PPy / AgNPs*



## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

### **III.1 Introduction**

L'objectif principal de l'étude présentée dans ce chapitre est de développer des films nanocomposites à base de polypyrrole dotés de propriétés électrochimiques et antibactériennes améliorées, grâce au dépôt de nanoparticules d'argent (AgNPs) à leur surface. La technique d'électrodéposition à double impulsion choisie dans ce travail permet d'obtenir des AgNPs homogènes en taille et en distribution sur la surface du polypyrrole, à condition que les paramètres d'électrodéposition soient bien contrôlés. Pour cela, deux paramètres essentiels ont été contrôlés dans cette étude pour la formation des AgNPs : la durée des deux impulsions et la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  dans l'électrolyte. Ce qui est essentiel pour maximiser les propriétés antibactériennes de nos nanocomposites et de bénéficier au maximum des avantages de la technique d'électrodéposition à double impulsion.

### **III.2 Détermination des potentiels de différents espèces électroactives**

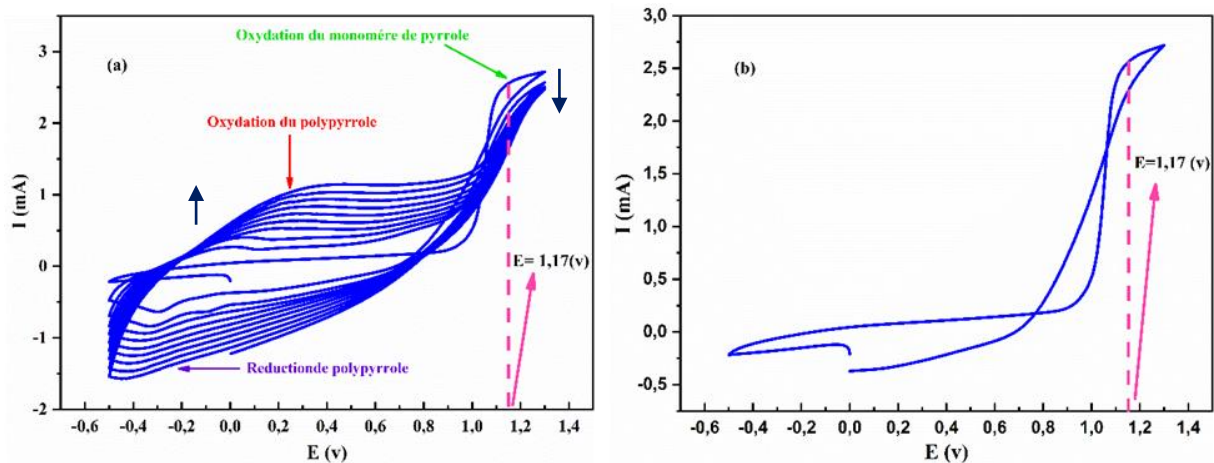
Avant de commencer le processus d'électrodéposition, un test de la voltampérométrie cyclique est essentiel pour déterminer le potentiel nécessaire à l'électrodéposition des espèces électro-actives.

#### **III.2.1 Détermination du potentiel d'électropolymérisation de polypyrrole (PPy)**

Figure III.1. montre le voltammogramme de l'électrode en acier inoxydable utilisée comme électrode de travail plongée dans une solution d'acétonitrile contenant  $10^{-2}$  M de pyrrole, en présence de  $10^{-1}$  M de perchlorate de lithium utilisé comme électrolyte support. Comme le solvant et l'électrolyte sont stables dans la plage de potentiel choisie. Les pics observés dans le voltammogramme sont exclusivement ceux de monomère (pyrrole et le polypyrrole). De ce fait, le potentiel d'électrodéposition du polypyrrole, qui coïncide avec celui de l'oxydation anodique du monomère (pyrrole), est d'environ 1,17V. En parallèle, la réaction qui a lieu à la contre-électrode (cathode) est la réduction des protons libérés lors de l'oxydation du pyrrole.

Par ailleurs, lors de l'enregistrement successif des voltampérogrammes, une augmentation de l'intensité de courant des pics a été suggérée due à la formation de film de polypyrrole sur la surface de l'électrode.

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs



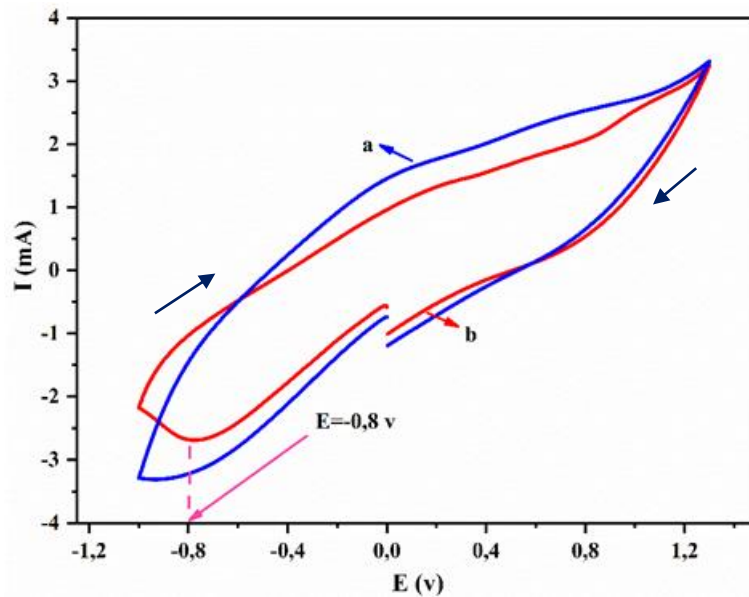
**FIGURE III.1** Voltampérogrammes cycliques obtenus sur un acier inox à  $v_b = 15$  mv/s dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0,1 M) + Py ( $10^{-2}\text{M}$ ), 10 cycle (a), 1<sup>er</sup> cycle (b).

### III.2.2 Détermination du potentiel d'électrodéposition de nanoparticule d'argent (AgNPs)

Le potentiel d'électrodéposition de nanoparticule d'argent (AgNPs) sur l'électrode modifiée polypyrrole/acier inoxydable (PPy/SS) est déterminé par comparaison de voltammogramme à blanc de cette électrode dans un électrolyte aqueux contenant  $10^{-2}$  M  $\text{NaNO}_3$  et de voltammogramme de même électrode dans le même électrolyte avec l'ajout de  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$ .

Les voltammogrammes obtenus sont représentés sur la Figure III.2. Il est clair que la présence de  $\text{AgNO}_3$  dans l'électrolyte cause l'apparition d'un pic de réduction au potentiel  $E = -0,8\text{V}$  qui correspond à la réduction des ions de l'argent ( $\text{Ag}^+$ ) sur l'électrode modifiée PPy/acier inox.

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs



**FIGURE III.2** Voltampérométries cycliques dans une solution de :  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaNO}_3$  ( $10^{-2}\text{M}$ ) (a), absence de  $\text{AgNO}_3$  (b), présence de  $\text{AgNO}_3$

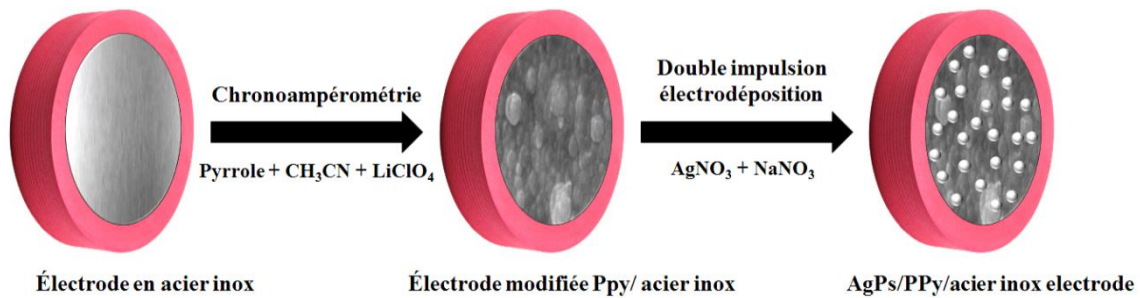
### III.3 Elaboration électrochimique des films

#### III.3.1 Electropolymérisation de polypyrrole (PPy)

L'électropolymérisation du polypyrrole sur l'électrode en acier inoxydable prétraitée a été réalisée par la technique chronoampérométrie dans une cellule en verre Pyrex équipée de trois électrodes. La technique chronoampérométrie consiste à appliquer un potentiel de 1,17 V/ECS pendant 400 s.

En outre, les particules d'argent ont été électrodéposées sur l'électrode PPy/acier inox modifiée par une technique rapide à double impulsion dans un électrolyte aqueux contenant  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  et  $10^{-2}$  M  $\text{NaNO}_3$ . La technique de la double impulsion consiste à appliquer deux impulsions successive. La première impulsion de nucléation est  $E_1$  et la seconde impulsion de croissance est  $E_2$ . Les paramètres des impulsions ont été déterminés dans cette étude comme suit :  $E_1 = -0,80$  V,  $t_1 = 0,1$  s ou 1 s et  $E_2 = -0,80$  V,  $t_2 = 1$  s ou 10 s. Ces paramètres d'impulsion ont été soigneusement choisis pour garantir l'absence de dégradation de la couche de PPy. Les étapes de préparation de l'électrode modifiée AgPs/PPy/ acier inox sont résumées dans la figure III.3.

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs



**FIGURE III.3** Etapes de la préparation de l'électrode modifiée AgNPs/PPy/acier inox

### III.3.2 Mécanisme d'électrodéposition des films minces PPy et AgNPs/PPy

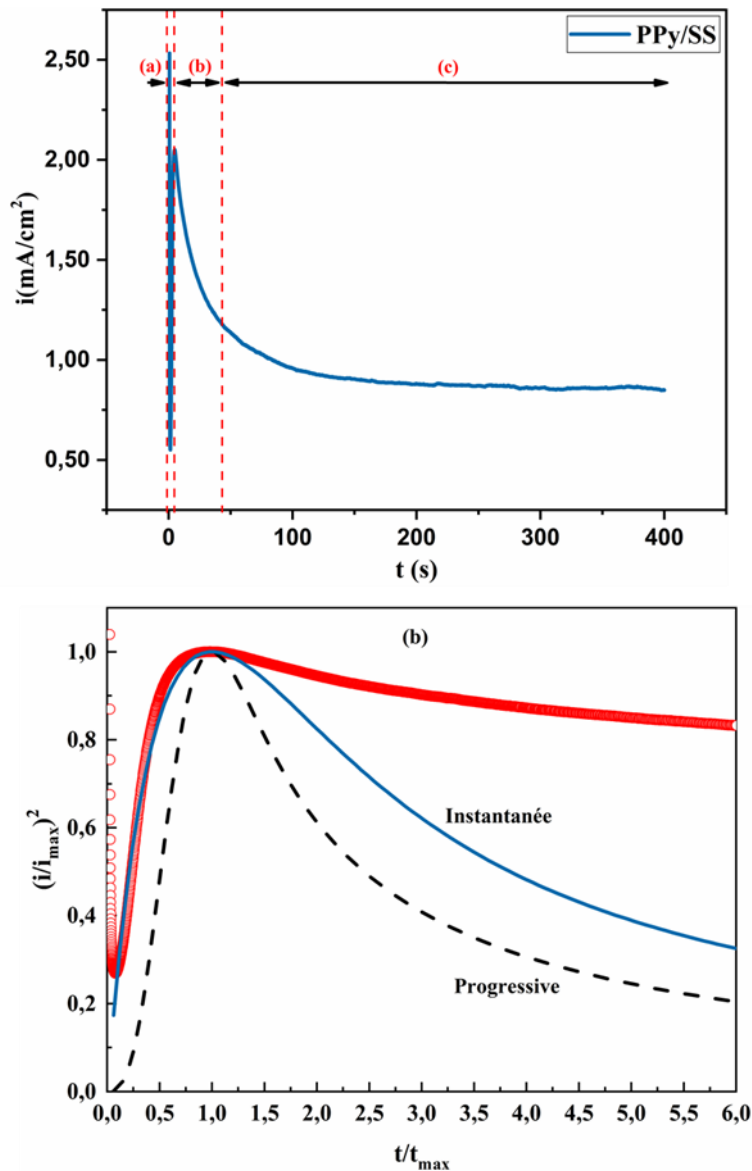
Les films de polypyrrole ont été déposés électrochimiquement par chronoampérométrie (CA) à un potentiel constant de 1,17 V/SCE dans des électrolytes d'acétonitrile contenant  $10^{-2}$  M de pyrrole, en présence de perchlorate de lithium  $10^{-1}$  M comme électrolyte de soutien. Cet électrolyte peut offrir une solubilité élevée, une conductivité améliorée et une cinétique d'électrodéposition favorable, mais il n'est peut-être pas le meilleur choix pour une application industrielle ou une mise à l'échelle en raison de problèmes de sécurité et de considérations de coût. La technique de l'AC permet en fait de produire des dépôts minces d'une épaisseur bien contrôlée [1,2]. D'après la courbe chronoampérométrique illustrée à la figure III.4, le processus d'électropolymérisation du pyrrole s'est déroulé en trois étapes [3] : La première étape (1) est la nucléation qui est très rapide, ne dure que quelques secondes et est caractérisée par une diminution abrupte de la densité de courant due à la charge de la double couche. Cette étape est typique de l'électrodéposition de polymères conducteurs, elle correspond à la formation du premier noyau par l'oxydation des monomères en leurs cations radicaux et leur électro-adsorption oxydative ultérieure sur le substrat. L'étape suivante (2) est la phase de couplage qui se caractérise par une diminution progressive de la densité de courant, due à la croissance progressive et continue de la couche de polymère conducteur sur la surface de l'électrode. La dernière étape (3) est la phase de croissance qui se caractérise par une stabilisation de la densité de courant jusqu'à la fin du temps d'électropolymérisation spécifié, indiquant une restriction de la croissance par des réactions de transfert de masse [1,4].

Il convient de noter que le temps d'électropolymérisation optimal pour les couches de polypyrrole s'est avéré être de 400 s dans cette étude. Le transitoire densité de courant-temps a également été analysé à l'aide du modèle de Scharifker-Hills [5].

Pour la nucléation instantanée et progressive en traçant  $(j/j_{\max})^2$  en fonction de  $t/t_{\max}$

### Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

(Figure III4 (b)). Il est clair que pour les temps de réaction faibles ( $t/t_{max} < 1$ ), le tracé suit exactement la ligne directrice de nucléation instantanée, ce qui signifie que le dépôt de PPy a été régi par un modèle de nucléation instantanée dans cette phase. Cependant, pour les temps de dépôt longs ( $t/t_{max} > 1$ ), le tracé s'écarte carrément des lignes directrices. Il convient de noter que des observations similaires de déviation ont été rapportées dans la littérature pour une variété de raisons non décrites par le modèle de Scharifker-Hills, telles que la réduction de l'hydrogène, l'adsorption ionique, etc [6].



**FIGURE III.4** Transitoires densité de courant-temps pendant le dépôt potentiostatique de PPy sur l'acier inoxydable.

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

### III.4 Elaboration électrochimique des films composites PPy/AgNPs

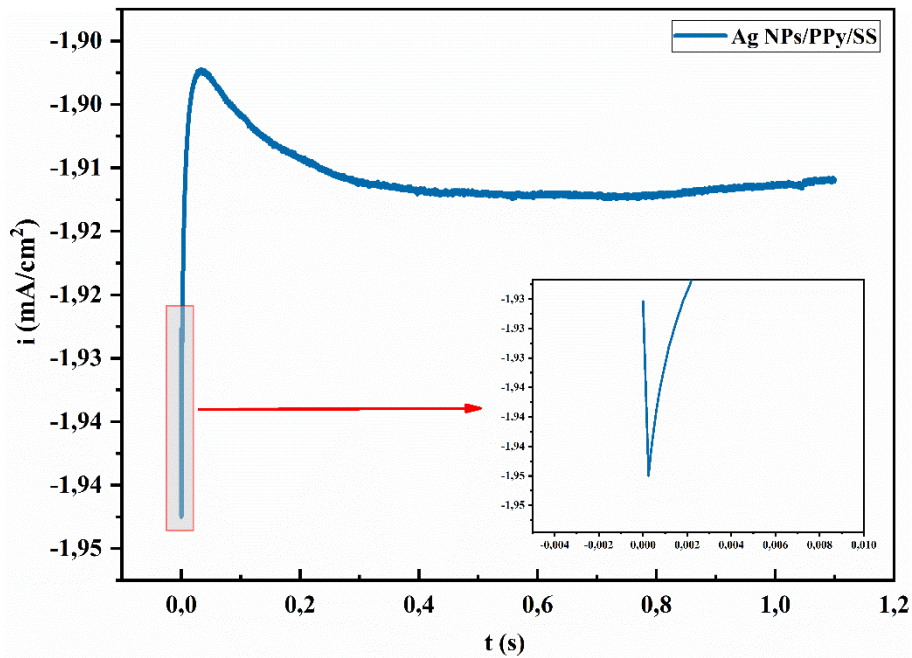
Les films composites sont obtenus par la croissance de nanoparticules d'argent sur l'électrode de polypyrrole/acier inoxydable (PPy/acier inox) par le processus d'électrodéposition pulsée et la courbe correspondante est présentée à la Figure III.5. Initialement, une diminution de la densité de courant est observée pendant une fraction de seconde, ce qui est attribué à la charge de la double couche et à la formation des premiers germes [7]. Une augmentation de la densité de courant dans la deuxième étape pour atteindre une valeur maximale ( $i_{\max} = -1,90 \text{ mA cm}^{-2}$ ) à un temps ( $t_{\max} = 3 \text{ ms}$ ) a été clairement observée. Cette augmentation de la densité de courant s'explique par la croissance du noyau et la formation de nanoparticules d'argent. Enfin, un mode pseudo-stationnaire a été établi dans la densité de courant qui correspond à une diffusion planaire sur toute la surface de l'électrode [7]. La densité de nucléation des nanoparticules d'argent calculée à partir du transitoire expérimental courant-temps (Figure III.5.) en utilisant l'équation (1) [8]. s'est avérée être de l'ordre de  $2,14 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

Une densité de nucléation aussi élevée peut conduire à la formation de petits noyaux uniformes, ce qui entraîne le dépôt de particules d'argent fines et homogènes.

$$N_{\infty} = 0.065 \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{\frac{-1}{2}} \left( \frac{zFC}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (1)$$

Où  $z$  est la valence de l'ion métallique,  $C$  est la concentration de l'ion en vrac en  $\text{mol/cm}^3$ ,  $\rho$  est la densité des ions métalliques en  $\text{g/cm}^3$ ,  $M$  est la masse molaire en  $\text{g/mol}$  et  $F$  est la constante de Faraday en  $\text{C/mol}$ .

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs



**Figure III.5** Transitoire courant-temps pendant le dépôt potentiostatique des AgNPs sur la surface du PPy.

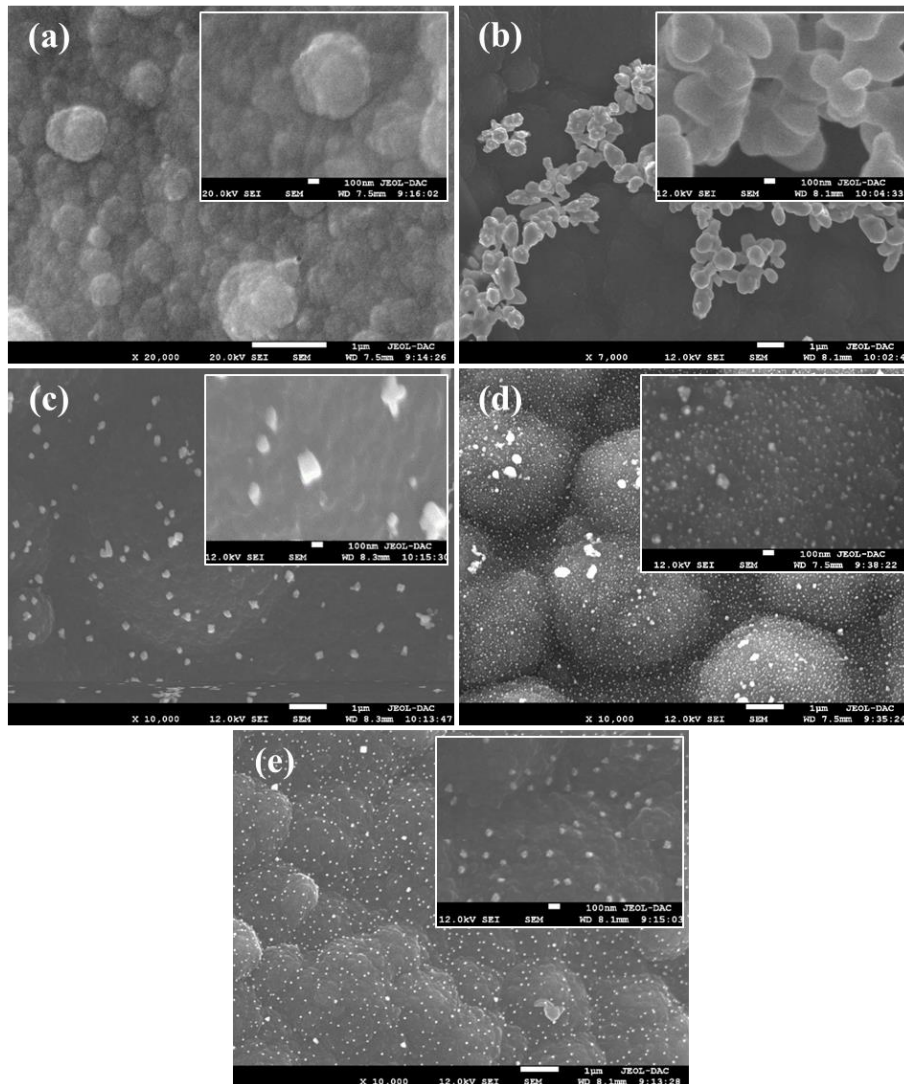
### III.5. Microstructure et composition des films composites

#### III.5.1. Caractérisation morphologique par MEB

Les images de la microscopie électronique à balayage des films de PPy et d'AgPs/PPy électrodéposés sur l'électrode en acier inoxydable (SS) sont présentées dans la Figure III.6 Il est clair que le film de PPy pur est caractérisé par une morphologie homogène en forme de chou-fleur (Figure III.6 (a)), qui est une structure typique pour le PPy électrodéposé en milieu organique [9,10]. D'autre part, les particules d'Ag électrodéposés sur le film de PPy à une concentration d'AgNO<sub>3</sub> de 10<sup>-2</sup> M et deux durées d'impulsion de (1 s et 10 s) sont de taille micrométrique, distribués de manière inhomogène et agglomérés ensemble pour former des micro-grappes sur la surface du PPy (Figure III.6. (b)). Ceci est dû au dépôt rapide et grossier dans un milieu avec une concentration d'Ag relativement élevée de 10<sup>-2</sup> M, et un temps de croissance des particules relativement long de 10 s. En diminuant la concentration d'AgNO<sub>3</sub> à 10<sup>-3</sup> M dans l'électrolyte sans changer le temps de croissance des particules de 10 s, on obtient des particules d'une taille micrométrique avec une distribution non homogène et non satisfaisante. Ce qui permet de déposer des particules d'Ag sous forme de cluster (agglomérats), (Figure III.6. (c)). Une autre approche a été tentée pour améliorer l'homogénéité de la taille et de la distribution des particules d'Ag, qui consistait à diminuer le temps des impulsions vers (0,1 s et 1 s) tout en conservant la concentration initiale d'AgNO<sub>3</sub>

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

( $10^{-2}$  M). Des particules plus fines avec une distribution plus homogène peuvent être observées sur la surface du PPy (Figure III.6. (d)), mais l'homogénéité de la taille des particules reste insatisfaisante, certaines particules ayant une taille nanométrique ( $d < 100$  nm) et d'autres semblant avoir une taille submicrométrique ( $100 \text{ nm} < d < 1 \mu\text{m}$ ). Enfin, nous avons essayé de diminuer simultanément la concentration d'AgNO<sub>3</sub> à  $10^{-3}$  M et les temps d'impulsion à (0,1 s et 1 s). Les résultats ont été très convaincants dans ce cas, où des particules d'Ag nanométriques (AgNPs) très homogènes en taille et en distribution et peuvent être observées sur la surface du film de PPy (Figure III.6. (e)).

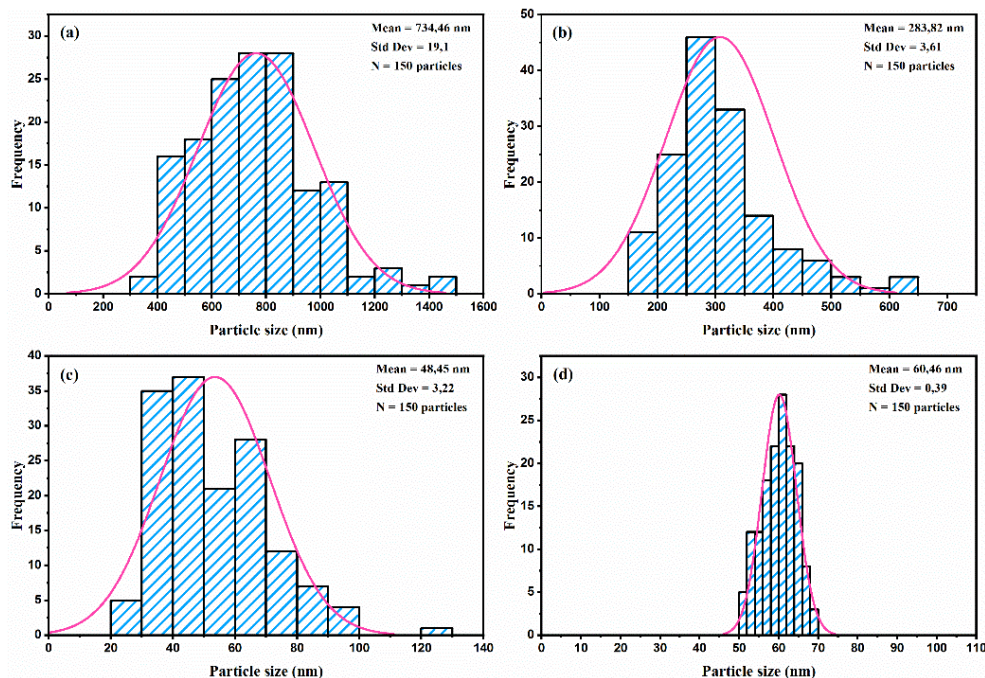


**Figure III.6** Images MEB de (a) film de PPy pur et de particules d'Ag électrodéposées sur les films de PPy dans différentes conditions (b) ( $10^{-2}$ M AgNO<sub>3</sub>,  $t_1=1$ s,  $t_2=10$ s), (c) ( $10^{-3}$ M AgNO<sub>3</sub>,  $t_1=1$ s,  $t_2=10$ s), (d) ( $10^{-2}$ M AgNO<sub>3</sub>,  $t_1=0.1$ s,  $t_2=1$ s) (e) ( $10^{-3}$ M AgNO<sub>3</sub>,  $t_1=0.1$ s,  $t_2=1$ s).



## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

Les observations MEB ont été confirmées par des mesures quantitatives de la taille des particules (Figure III.7.). La figure III.7. (a) montre que les particules d'Ag individuelles électrodéposées avec la concentration relativement élevée d'AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M) et les durées d'impulsion les plus longues (t<sub>1</sub> = 1 s, t<sub>2</sub> = 10 s) se caractérisent par une taille de grain moyenne importante (environ 734,46 nm) et présentent également la distribution granulométrique la plus large (entre 300 nm et 1.5µm) avec l'écart type le plus élevé (19,1), ce qui indique l'inhomogénéité de la taille de ces particules. La diminution de la concentration d'AgNO<sub>3</sub> à 10<sup>-3</sup> M ou de la durée des deux impulsions à t<sub>1</sub> = 0,1 s et t<sub>2</sub> = 1 s, a conduit à la diminution de la taille moyenne des particules à 283,82 nm et 48,45 nm, respectivement. Cependant, la distribution de la taille des particules reste importante et l'homogénéité de la taille des particules n'est pas satisfaisante, comme le montre la figure III.7. (b) et (c). D'autre part, la diminution simultanée de la concentration en AgNO<sub>3</sub> vers 10<sup>-3</sup> M et de la durée des deux impulsions vers t<sub>1</sub> = 0,1 s et t<sub>2</sub> = 1 s, a conduit à des particules d'Ag d'une taille moyenne d'environ 60,46 nm avec une distribution de taille très étroite entre 50 et 70 nm et l'écart-type le plus faible de 0,39 (Figure III.7. (d)). La taille nanométrique de ces particules d'Ag et leur homogénéité de taille étaient très satisfaisantes.

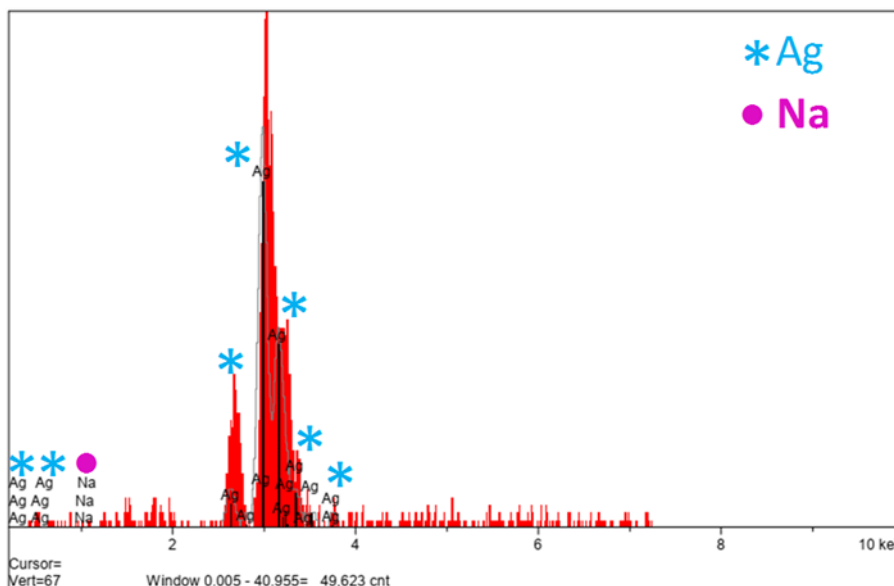


**Figure III.7** Distribution de la taille des particules d'Ag électrodéposées sur les films PPy dans différentes conditions d'électrodéposition : (a) (10<sup>-2</sup>M AgNO<sub>3</sub>, t<sub>1</sub>=1s, t<sub>2</sub>=10s), (b) (10<sup>-3</sup>M AgNO<sub>3</sub>, t<sub>1</sub>=1s, t<sub>2</sub>=10s), (c) (10<sup>-2</sup> M AgNO<sub>3</sub>, t<sub>1</sub>=0,1s, t<sub>2</sub>=1s) (d) (10<sup>-3</sup>M AgNO<sub>3</sub>, t<sub>1</sub>=0,1s, t<sub>2</sub>=1s).

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

### III.5.2 Analyse de la surface par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS)

Pour démontrer que les particules électrodéposées présentées dans la figure 4 étaient des particules d'Ag pures, ces derniers ont été analysés élémentairement à l'aide de la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS). Comme on peut le voir, le spectre d'analyse EDS des particules déposées de la figure III.8. indique l'existence d'une grande quantité d'Ag (99,86 % en poids) avec une très légère contamination par le sodium (0,14 % en poids), ce qui indique que les particules déposées étaient des AgP d'une grande pureté.



**FIGURE III.8** Spectre d'analyse EDS des AgPs électrodéposés sur les films de PPy/SS.

### III.5.3 Caractérisation par diffractométrie des rayons X (DRX)

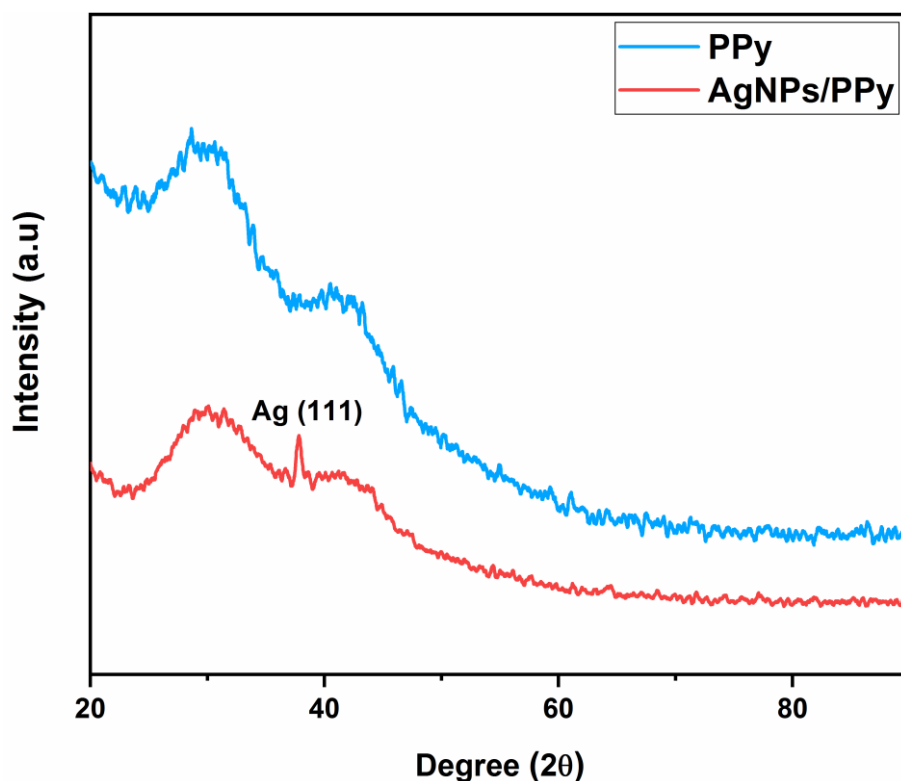
La diffractométrie des rayons X (DRX) peut également fournir des informations importantes sur la composition des phases et la structure des dépôts. Les diagrammes DRX du film PPy pur électrodéposé et du film AgNPs /PPy ( $10^{-3}$  M AgNO<sub>3</sub>,  $t_1 = 0.1$  s,  $t_2 = 1$  s) sont montrés dans la Figure III.9.

Le dépôt de PPy était caractérisé par des pics DRX très larges dus à sa structure amorphe, qui est la structure la plus courante pour ce type de polymère conducteur [11–13]. D'autre part, un pic net à environ ( $2\theta = 38,1^\circ$ ) peut être observé en plus des pics de la phase amorphe du PPy dans le spectre DRX du dépôt AgNPs/PPy. Ce pic coïncide bien avec le pic le plus

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

intense (111) de la carte ICSD de l'argent pur (ICSD : 96-110-0137) [14]. En insérant la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'Ag identifié dans la formule de Scherrer [15],  $n.\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$

La taille des grains d'Ag peut être estimée à environ 16 nm, sachant que la DRX donne des valeurs de taille de grain très légèrement inférieures aux valeurs réelles. De plus, aucun pic correspondant à des oxydes et hydroxydes d'Ag ou à d'autres éléments ne peut être observé dans les diagrammes DRX de la couche AgNPs/PPy. Ces résultats suggèrent le dépôt d'AgP nanométriques d'une grande pureté à la surface du film de PPy, ce qui confirme bien les résultats des analyses MEB et EDS.



**FIGURE III.9** Diagrammes DRX des films minces de PPy et AgNPs/PPy obtenus par voie électrochimique.

### **III.6 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des méthodes les plus efficaces pour analyser les propriétés des électrodes polymères conducteurs, et elle a été largement discutée dans la littérature à l'aide d'une variété de modèles théoriques corroborés par de nombreuses données expérimentales [16]. Ainsi, l'EIS peut révéler des informations importantes sur les polymères conducteurs dopés ou modifiés. Dans la présente étude, les

### Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

mesures EIS sur les surfaces des couches PPy et AgPs/PPy élaborées ont été effectuées sur une plage de fréquence de  $10^3$  kHz à 0,01 Hz au potentiel de circuit ouvert et les tracés de Nyquist correspondants ont été présentés dans la Figure III.10.

Tous les tracés ont la même apparence générale, un demi-cercle bien défini peut être observé dans les valeurs de haute fréquence en raison de la réaction de transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode. Ce comportement est typique du diagramme d'impédance d'un film polymère recouvert de métal avec une configuration asymétrique métal/film/électrolyte [16,17]. La distance du demi-cercle par rapport à zéro indique la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), tandis que la largeur du demi-cercle nous donne une estimation de l'impédance de la surface de l'électrode étudiée, qui représente la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de l'interface électrode/solution[18–20].

Vers les valeurs de basses fréquences, tous les diagrammes obtenus affichent une ligne droite avec une pente qui diminue vers  $45^\circ$  dans la surface AgNPs/PPy, ce qui est attribué au phénomène de diffusion dans l'électrode modifiée, lié au comportement de l'impédance de Warburg [12,21]. Les diagrammes de Nyquist peuvent également être utilisés pour déterminer la capacité (CPE) qui correspond à la charge de la double couche formée dans l'interface électrode modifiée/solution. Les paramètres EIS pour tous les dépôts PPy et AgPs/PPy ont été rassemblés dans le tableau 1.

**Tableau III.1** : Paramètres de SIE ;  $R_e$ ,  $R_{ct}$  et CPE des films minces PPy et AgPs/PPy.

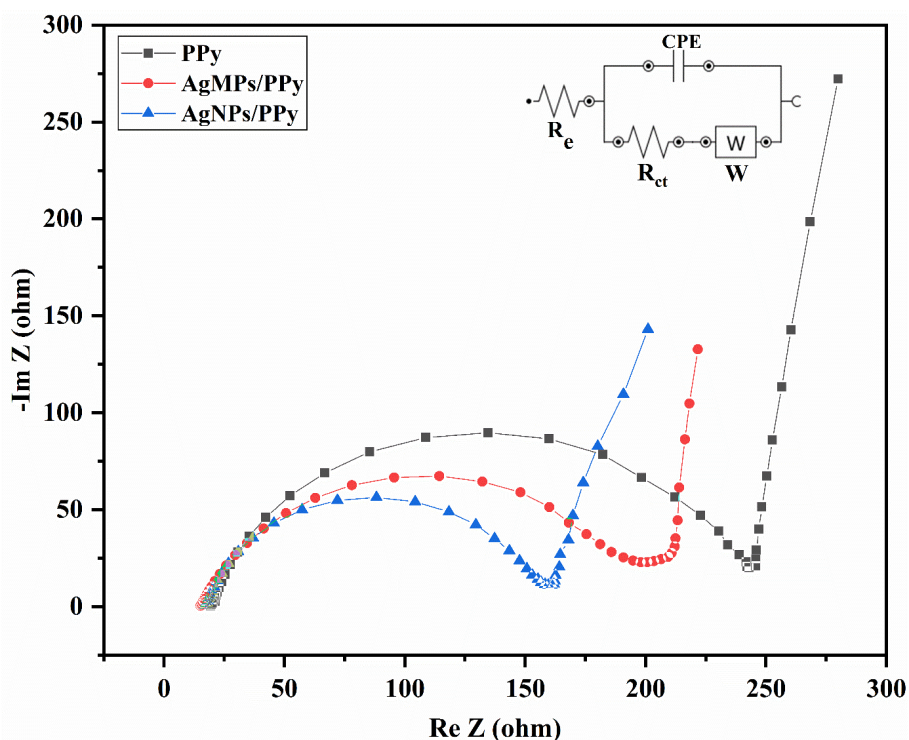
Depot	PPy	AgMPs/PPy	AgNPs/PPy
$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	19.92	15.20	16.87
$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	230.45	181.52	141.36
CPE ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	53.77	49.92	41.28

D'après la largeur des demi-cercles dans la Figure III.10. et les résultats affichés dans le Tableau III.1, la résistance au transfert de charge  $R_{ct}$  des films minces de PPy déposés a diminué après leur décoration avec des particules d'Ag. En outre, les AgNP déposées avec la plus faible concentration d'AgNO<sub>3</sub> ( $10^{-3}$  M) et les durées d'impulsion les plus courtes ( $t_1 = 0,1$  s,  $t_2 = 1$  s) ont conduit à une valeur  $R_{ct}$  significativement plus faible que celle obtenue avec

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

les AgMP déposées avec la plus forte concentration d'AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M) et les durées d'impulsion les plus longues (t<sub>1</sub> = 1 s, t<sub>2</sub> = 10 s). Cela indique que les AgNP affectent fortement le comportement électrochimique de l'électrode PPy/SS modifiée et accélèrent le transfert d'électrons à l'interface électrode/solution, en particulier dans le cas où les particules AgP sont de taille nanométrique. Ces résultats sont très importants, en particulier dans le cas où ces films minces antibactériens doivent être utilisés dans des applications biomédicales nécessitant une conductivité électrique élevée, comme dans le cas des biocapteurs [22,23].

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance des films électrodéposés ont été modélisés à l'aide de Nova 1.10 par un circuit électrique équivalent au modèle de Randles. Le circuit équivalent (Figure III.10.) donne la résistance de l'électrolyte non compensée (R<sub>e</sub>) en série avec la capacité de la double couche (CPE) qui est en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) et l'impédance de Warburg (W).



**FIGURE III.10** Diagrammes de Nyquist des films minces PPy et AgPs/PPy déposés avec le diagramme de circuit équivalent adapté.

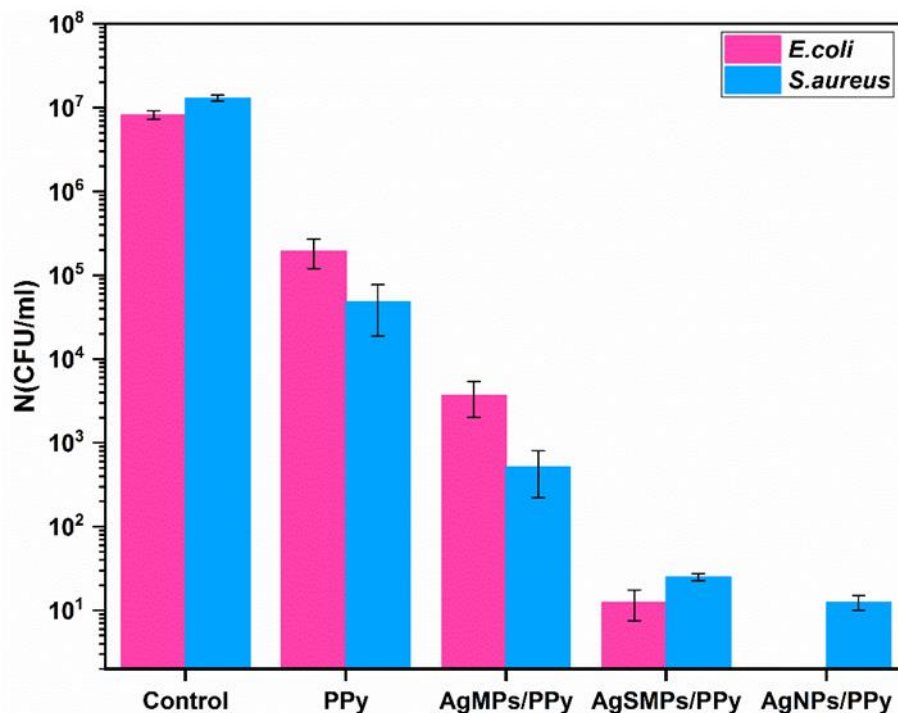
### III.7 Performances antibactériennes des films composites

Les figures III.11 et III.12 montrent l'efficacité antibactérienne des films PPy et AgPs/PPy déposés par chronoampérométrie contre les bactéries *E.Coli* et *S.Aureus*. On constate que le PPy a un effet bactéricide puissant contre les bactéries *E.Coli* et *S.Aureus* avec un pouvoir de

### Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

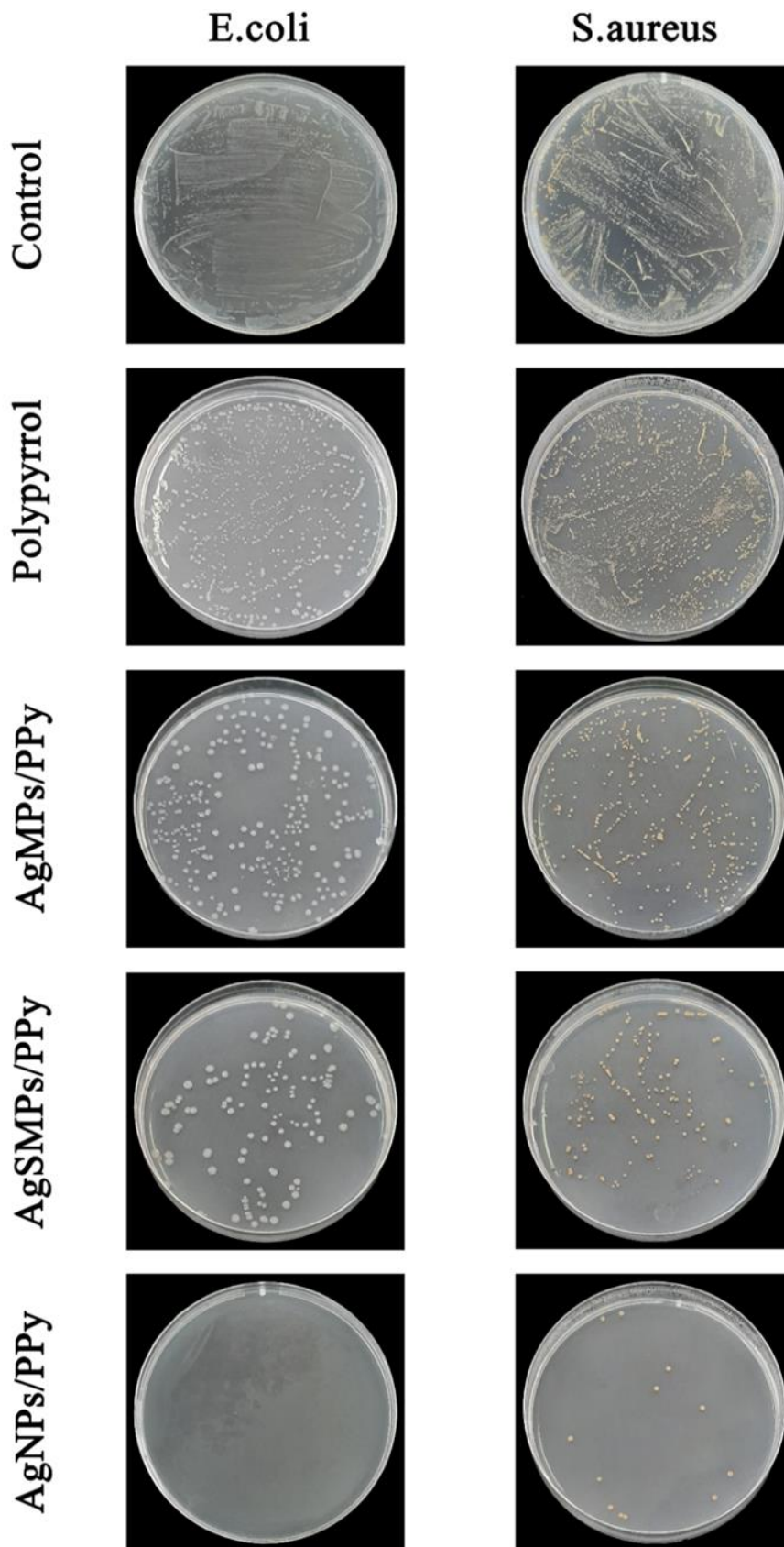
destruction respectivement de 97,62 % (croissance de 195000 CFU/ml) et 99,63 % (croissance de 47950 CFU/ml). Ces résultats confirment les conclusions des publications disponibles sur l'action bactéricide du PPy [11,24–26]. L'effet antibactérien du PPy est bien connu dans la littérature en raison de son effet oligodynamique qui inhibe la mobilité des bactéries et perturbe leur membrane phospholipidique. L'effet oligodynamique résulte de l'interaction électrostatique physique entre l'enveloppe chargée négativement du micro-organisme et les charges positives réparties le long de la chaîne principale du film conducteur de PPy [27–29].

Les charges positives à la surface du PPy sont le résultat de son électropolymérisation oxydative [30,31], où ces charges positives apparaissent à chaque séquence de trois à cinq monomères de pyrrole [26,30]. Il convient de noter que l'interaction entre la membrane chargée négativement des bactéries et les sites actifs chargés positivement du PPy peut être limitée par la nature du squelette du PPy, où l'alignement des chaînes de PPy offre une meilleure accessibilité aux sites actifs, tandis que l'agrégation des chaînes polymériques représente un facteur d'inhibition des sites actifs pour l'adhésion bactérienne [11,32].



**FIGURE III.11** Efficacité antibactérienne des films PPy et PPy/AgPs électrodéposés.

### Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

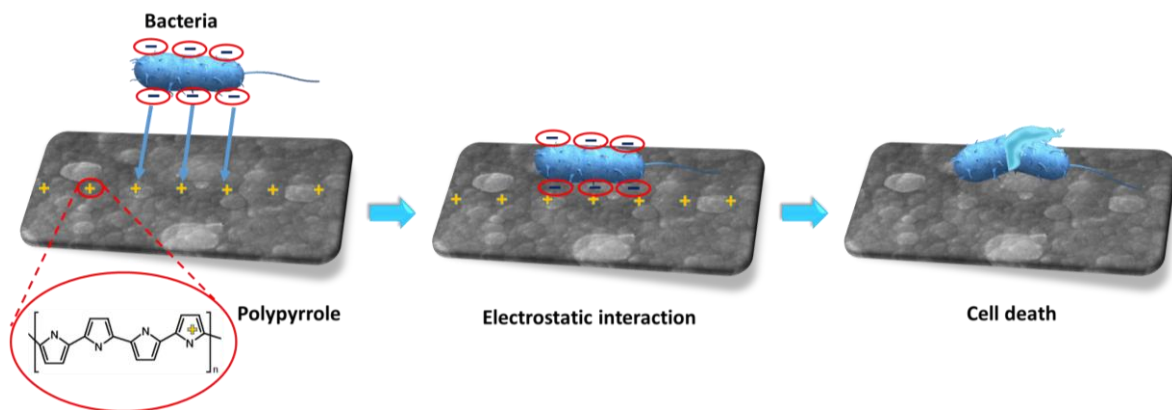


**FIGURE III.12** Photos des expériences présentant l'efficacité antibactérienne des films composites.

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

Le processus général d'interaction entre les cellules bactériennes et la surface cationique du PPy a été résumé schématiquement dans la figure III.13.

Elle montre que l'interaction avec la surface chargée positivement entraîne la fuite des composants intracellulaires vitaux et la mort de la cellule bactérienne. D'autre part, l'activité bactéricide du PPy contre *S.aureus* est beaucoup plus forte que celle contre *E.coli*, ce qui confirme les résultats de Fernando et al [11] et de Maruthapandi et al [33].



**FIGURE III.13** Processus général d'interaction entre les cellules bactériennes et la surface cationique du PPy.

Le film d'AgMPs sur la surface du PPy a conduit à l'amélioration de son efficacité bactéricide jusqu'à 99,95 % (3700 CFU/ml) contre *E.coli* et 99,99 % (510 CFU/ml) contre *S.aureus* (Figure III.11). Ceci peut s'expliquer par le fort effet bactéricide de l'argent contre les microorganismes [34–37]. Selon la littérature, les AgPs peuvent être affectés sur les bactéries par des mécanismes directs et indirects qui sont impliqués soit individuellement soit simultanément comme le montre la Figure III.14. Les AgP déposés sur la surface du PPy peuvent affecter directement les bactéries en renforçant l'effet olygodynamique du PPy, car les AgP chargés positivement peuvent promouvoir l'attraction électrostatique de la surface avec la membrane chargée négativement de la cellule bactérienne [32,38,39], de sorte que l'effet bactéricide de la surface du PPy décorée d'AgP sera plus fort que celui de la surface du PPy non décorée.

Les AgPs peuvent également agir indirectement sur les bactéries en libérant des ions  $\text{Ag}^+$  [38–40], qui peuvent à leur tour se lier à la surface de la membrane microbienne et pénétrer ensuite dans la cellule bactérienne [39,40]. Les ions argent, en tant qu'acide de Lewis, peuvent interagir avec les bases de Lewis telles que les biomolécules contenant du phosphore

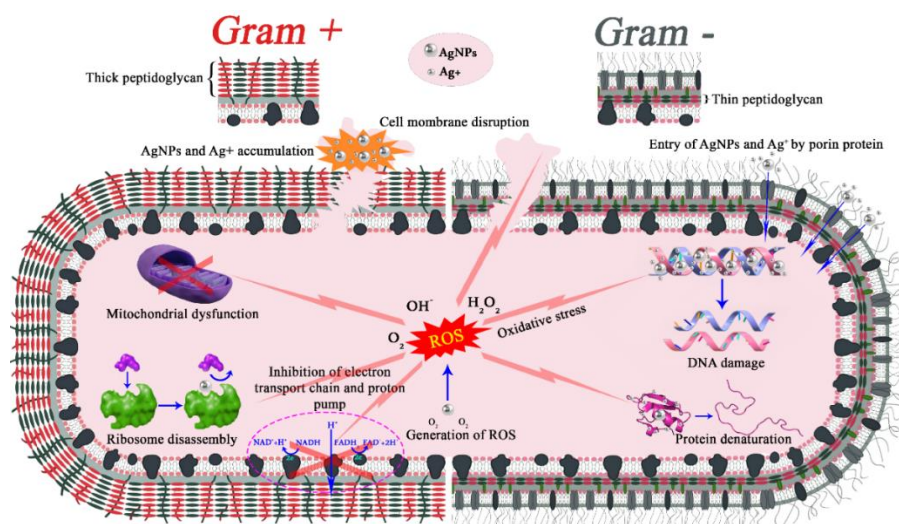


## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

et du soufre, qui sont les principaux composants des membranes, des protéines, des lipides et de l'ADN dans les cellules bactériennes [38,39,41].

Cette interaction conduit à la destruction de ces composants cellulaires et à la perturbation des principales bio-fonctionnalités cellulaires telles que la perméabilité des membranes, la chaîne respiratoire, la division cellulaire, la synthèse des protéines, le transport des ions, les processus de traduction et de transcription [38–41]. Cette altération simultanée de plusieurs fonctions cellulaires vitales conduit finalement à la mort de la cellule.

Un autre impact toxique des AgPs et des ions  $\text{Ag}^+$  est l'augmentation du stress oxydatif dans la cellule bactérienne, qui est associée à la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et de radicaux libres tels que les superoxydes, les peroxydes d'hydrogène, les radicaux hydroxyles, l'oxygène singulier, etc. [38,39,42]. Ce sont des sous-produits naturels de l'inhibition des enzymes respiratoires oxygénées, et leurs concentrations libres intercellulaires sont normalement maintenues à de faibles niveaux par des piègeurs tels que le glutathion réduit (GSH). Néanmoins, les AgNPs et les ions  $\text{Ag}^+$  sont capables d'agir comme des catalyseurs pour produire des radicaux libres en présence d'oxygène soluté ; en outre, ils peuvent également perturber les mécanismes de piégeage en se liant spécifiquement aux groupes thiol dans les enzymes apparentées et au GSH dans sa forme oxydée, le disulfure de glutathion (GSSG), ce qui entraîne des concentrations plus élevées de ROS et de radicaux libres [38,43]. Les ROS et les radicaux libres, qui ont une puissante action bactéricide, peuvent attaquer la cellule elle-même et entraîner la destruction des lipides, la fuite des biomolécules cellulaires et finalement la mort de la cellule [44].



**FIGURE III.14** Mécanismes d'action des AgNPs sur les cellules bactériennes gram-positives et gram-négatives.

### Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

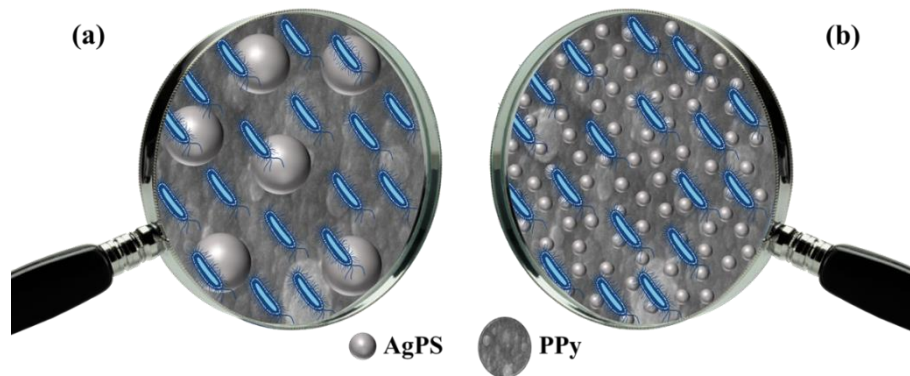
La diminution de la taille des AgP électrodéposées vers l'échelle sub-micrométrique (AgSMPs) a entraîné une augmentation de l'activité bactéricide des films AgPs/PPy de 99,99% (12 CFU/ml) et 99,99% (25 CFU/ml) contre *E.coli* et *S.aureus*, respectivement. Tandis que l'électrodéposition d'AgP nanométriques (AgNP) confère aux films AgP/PPy une efficacité antibactérienne de 100 % (0 CFU/ml) et 99,99 % (12 CFU/ml) contre *E.coli* et *S.aureus*, respectivement (Figure 3.11). L'augmentation de l'activité antibactérienne des films AgPs/PPy avec la diminution de la taille des AgPs peut être expliquée par l'augmentation de la quantité d'ions Ag<sup>+</sup> libérés, car la libération de ces ions augmente avec la diminution de la taille des AgPs, et atteint son maximum dans le cas des AgNPs [34,40,45,46]. Selon plusieurs études [38,47], les ions Ag<sup>+</sup> libérés sont responsables de la majeure partie de l'activité antibactérienne des AgPs, et certaines études vont même jusqu'à dire qu'ils sont responsables de l'ensemble des propriétés antibactériennes des AgPs [40].

La deuxième raison la plus probable de l'augmentation de l'activité antibactérienne après la réduction de la taille des AgPs est la mesure dans laquelle les bactéries entrent en contact avec les AgPs, car le taux d'AgPs qui peuvent entrer en contact avec les bactéries augmente à mesure que les AgPs deviennent plus petites, comme le montre la Figure III.15, et comme les AgPs ont un effet bactéricide plus important que les PPy, il est logique que l'effet antibactérien s'accroisse.

La figure III.11 montre également que le film AgMPs/PPy présente une activité antibactérienne supérieure contre *S.aureus*, tandis que les films AgSMPs/PPy et AgNPs/PPy présentent l'activité la plus élevée contre *E.coli*. Le comportement antibactérien du film AgMPs/PPy peut être attribué à l'effet du PPy, qui a une activité antibactérienne plus importante contre *E.coli* que contre *S.aureus* comme expliqué précédemment, l'effet du PPy est ici plus dominant car il a plus de contact avec les bactéries que les grandes microparticules d'argent qui ont très peu de contact avec les bactéries, comme le montre la Figure III.15 (a). D'autre part, les AgSMPs et plus largement les AgNPs jouent un rôle antibactérien important dans le cas des films AgSMPs/PPy et AgNPs/PPy, car leur contact avec les bactéries est très important, comme le montre la figure III.15 (b). Dans ce cas, les bactéries Gram-positives *S.aureus* montrent une plus grande résistance au traitement par AgPs, en raison de leur paroi cellulaire plus épaisse composée de multicouches de peptidoglycane [11,48,49]. Cette paroi forme une structure plus rigide qui rend difficile la pénétration des AgNP et des ions Ag<sup>+</sup> dans la cellule et diminue ainsi leur action antibactérienne. En revanche, les bactéries Gram-négatives *E.coli* possèdent une seule couche

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

de peptidoglycane plus fine [40,49,50] , qui facilite la pénétration des AgNP et des ions Ag<sup>+</sup> dans la cellule bactérienne et leur destruction ultérieure (figure III.14).



**FIGURE III.15** Étendue du contact des bactéries avec les AgPs.

Pour mieux évaluer les propriétés antibactériennes des films composites AgNPs/PPy préparés, nous les avons comparés à d'autres composites à base de PPy rapportés dans la littérature antérieure pour des applications antibactériennes, comme le montre le tableau III.2. L'inhibition de la croissance bactérienne a été évaluée à l'aide de la méthode CFU/ml. Il est clair que notre composite avec 0 et 12 CFU/ml de croissance d'*E.Coli* et de *S.aureus* respectivement montre l'efficacité d'inhibition bactérienne la plus élevée par rapport à la majorité des composites présentés, malgré le temps d'inhibition minimal dans notre étude (4 heures). Certains composites ont montré une efficacité bactéricide légèrement supérieure à notre composite, exclusivement contre la bactérie *S.aureus*, à savoir PPy-Zn@CuO, PLLA/HA/PDA/PPy/Ag et PS@(Ag-PPy), mais le temps d'exposition au produit dans ces études (8-24 heures) était au moins deux fois plus long que dans notre étude. Les raisons les plus susceptibles d'expliquer l'efficacité du composite AgNPs/PPy par rapport à d'autres composites à base de PPy sont les suivantes :

- (1) les fortes propriétés antimicrobiennes de l'argent par rapport à d'autres matériaux.
- (2) La taille nanométrique des particules déposées qui peut offrir plusieurs avantages par rapport aux microparticules, tels qu'un rapport surface-volume plus élevé, un plus grand nombre de points de contact pour les interactions avec les cellules bactériennes, une capacité élevée à libérer des ions, un potentiel de pénétration et d'accès aux zones difficiles à atteindre, ainsi qu'une diversité de mécanismes antibactériens (contact physique direct, libération d'agents antimicrobiens, génération de ROS, etc).
- (3) Le dépôt de particules directement sur la surface entraîne la libération immédiate et

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

localisée d'agents antimicrobiens au contact des bactéries, ce qui produit un effet antibactérien immédiat.

(4) Le processus d'électrodéposition rapide par impulsions utilisé dans cette étude a permis d'obtenir une homogénéité de taille et une bonne distribution des particules sur la surface, ce qui est mieux que d'autres méthodes.

**Tableau III.2 :** Comparaison de notre composite avec d'autres composites à base de PPy rapportés pour des applications antibactériennes.

Composite de polypyrrole	Méthode de préparation	Modèle bactérien	UFC/ml	Temps d'inhibition (h)	REF
<b>LDHs@PPy-Ag/PCL</b>	Hydrothermique	<i>E.coli</i>	$\sim 10^3$	18 h	[51]
<b>PPy-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AgNPs</b>	Polymérisation oxydative	<i>E.coli</i>	215	24 h	[52]
<b>PPY-Zn@CuO</b>	Sonochimique	<i>S.aureus</i>	0	8 h	[53]
		<i>E.coli</i>	0		
<b>PPY@CuO</b>	Sonochimique	<i>S.aureus</i>	$\sim 10^6$	5 h	[33]
		<i>E.coli</i>	$\sim 10^6$		
<b>PPy@Ag/rGO</b>	Sonochemical	<i>E.coli</i>	3	24 h	[54]
<b>PLLA/HA/PDA/PPy/Ag</b>	Polymérisation chimique	<i>S.aureus</i>	0	24 h	[55]
		<i>E.coli</i>	0		
<b>PS@(Ag-PPy)</b>	Polymérisation chimique	<i>S.aureus</i>	0	24 h	[56]
		<i>E.coli</i>	0		
<b>PPy/ZnO</b>	Électrochimique	<i>E.coli</i>	10	24 h	[57]
<b>AgNPs/PPy</b>	Électrochimique	<i>E.coli</i>	0	4h	Ce travail
		<i>S.aureus</i>	12		

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

Par conséquent, comparé à d'autres méthodes et à d'autres matériaux, l'électrodéposition rapide et pulsée d'AgNP sur du PPy semble être un bon moyen d'améliorer l'activité antibactérienne et de la mettre en œuvre de manière ciblée. Toutefois, le contrôle du processus, le coût, la stabilité des AgNP déposés sur la surface du PPy et les préoccupations environnementales potentielles doivent être soigneusement pris en compte pour en faire une approche viable et efficace à des fins antibactériennes.

### **III.8 Conclusion**

Cette étude nous a permis d'obtenir des films antibactériens AgPs/PPy efficaces via le procédé d'électrodéposition. L'étude montre que l'électrodéposition par double impulsion de particules d'argent sur des films de polypyrrole offre une approche puissante pour la fabrication instantanée de surfaces dotées d'une activité antibactérienne améliorée. Cette étude démontre également que la taille et la distribution des particules d'argent électrodéposées sur la surface du polypyrrole peuvent être précisément contrôlées par les paramètres de l'électrodéposition par double impulsion, à savoir la concentration des ions Ag<sup>+</sup> dans le bain et la durée des deux impulsions. La taille des particules diminue et l'homogénéité de la taille des particules et de leur distribution sur la surface du PPy s'améliore avec la diminution de la concentration en AgNO<sub>3</sub> et de la durée des deux impulsions. Les AgPs déposées à une concentration en argent de 10<sup>-3</sup> M et des durées de deux impulsions de 0,1 et 1 s montrent une taille nanométrique avec la meilleure homogénéité de taille et de distribution. En raison de leur taille nanométrique et de leur meilleure distribution sur la surface du PPy, les films composites AgNPs/PPy présentent la conductivité électrique la plus élevée et un effet bactéricide contre les bactéries gram-négatives *E.coli* et gram-positives *S.aureus* (efficacité de 100 % et 99,99 %, respectivement). Conformément à ces résultats, les films conducteurs AgNPs/PPy pourraient avoir des implications importantes pour le développement de revêtements, textiles et dispositifs médicaux en particulier, qui nécessitent des propriétés antimicrobiennes élevées en plus d'une bonne conductivité électrique.

## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

### Références

- [1] N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. Jouini, B. Nessark, M.M. Chehimi, Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine, *J. Electroanal. Chem.* 685 (2012) 21–27. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2012.08.020>.
- [2] H.E.E.Y. Sakhraoui, A. Madani, B. Nessark, Z. Mazouz, G. Attia, N. Fourati, C. Zerrouki, N. Maouche, A. Othmane, N. Yaakoubi, R. Kalfat, Design of L-Cysteine and Acrylic Acid Imprinted Polypyrrole Sensors for Picomolar Detection of Lead Ions in Simple and Real Media, *IEEE Sens. J.* 20 (2020) 4147–4155. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2961984>.
- [3] M. Lo, N. Ktari, D. Gningue-Sall, A. Madani, S.E. Aaron, J.J. Aaron, Z. Mekhalif, J. Delhalle, M.M. Chehimi, Polypyrrole: a reactive and functional conductive polymer for the selective electrochemical detection of heavy metals in water, *Emergent Mater.* 3 (2020) 815–839. <https://doi.org/10.1007/S42247-020-00119-9/METRICALS>.
- [4] S. Cosnier, A. Karyakin, *Electropolymerization : concepts, materials and applications*, (2010) 280.
- [5] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879–889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9).
- [6] M. Pise, M. Muduli, A. Chatterjee, B.P. Kashyap, R.N. Singh, S.S. V. Tatiparti, Instantaneous-Progressive nucleation and growth of palladium during electrodeposition, *Results in Surfaces and Interfaces* 6 (2022) 100044. <https://doi.org/10.1016/J.RSURFI.2022.100044>.
- [7] M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez, I. González, A. Serruya, B.R. Scharifker, Silver Electrocrystallization on Vitreous Carbon from Ammonium Hydroxide Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1551–1558. <https://doi.org/10.1149/1.1836678>.
- [8] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, Island growth in electrodeposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 443001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/44/443001>.
- [9] G. Kulkarni, P. Kandesar, N. Velhal, H. Kim, V. Puri, Facile synthesis of coral cauliflower-like polypyrrole hemispheres toward screening electromagnetic interference pollution, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50447. <https://doi.org/10.1002/APP.50447>.
- [10] J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, L. Martins, Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure, *Synth. Met.* 129 (2002) 221–228. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00057-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00057-7).
- [11] F.A.G. Da Silva, J.C. Queiroz, E.R. Macedo, A.W.C. Fernandes, N.B. Freire, M.M. Da Costa, H.P. De Oliveira, Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation, *Mater. Sci. Eng. C* 62 (2016) 317–322. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.01.067>.
- [12] J. Hu, Y. Li, G. Gao, S. Xia, A Mediated BOD Biosensor Based on Immobilized B. Subtilis on Three-Dimensional Porous Graphene-Polypyrrole Composite, *Sensors* 2017, Vol. 17, Page 2594 17 (2017) 2594. <https://doi.org/10.3390/S17112594>.
- [13] M. Irfan, A. Shakoor, Structural, Electrical and Dielectric Properties of Dodecylbenzene Sulphonic Acid Doped Polypyrrole/Nano-Y2O3 Composites, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30 (2020) 1287–1292. <https://doi.org/10.1007/S10904-019-01287-W/FIGURES/6>.
- [14] J. Spreadborough, J.W. Christian, High-temperature X-ray diffractometer, *J. Sci. Instrum.* 36 (1959) 116. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/36/3/302>.

### Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

- [15] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [16] N.A. Dzulkurnain, M. Mokhtar, J.I.A. Rashid, V.F. Knight, W.M.Z. Wan Yunus, K.K. Ong, N.A. Mohd Kasim, S.A. Mohd Noor, A Review on Impedimetric and Voltammetric Analysis Based on Polypyrrole Conducting Polymers for Electrochemical Sensing Applications, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 2728 13 (2021) 2728. <https://doi.org/10.3390/POLYM13162728>.
- [17] N. Maouche, B. Nessark, Cyclic Voltammetry and Impedance Spectroscopy Behavior Studies of Polyterthiophene Modified Electrode, *Int. J. Electrochem.* 2011 (2011) 670513. <https://doi.org/10.4061/2011/670513>.
- [18] Z. Roohi, F. Mighri, Z. Zhang, A Simple Trick to Increase the Areal Specific Capacity of Polypyrrole Membrane: The Superposition Effect of Methyl Orange and Acid Treatment, *Polym.* 2022, Vol. 14, Page 4693 14 (2022) 4693. <https://doi.org/10.3390/POLYM14214693>.
- [19] E. Gutiérrez-Pineda, F. Alcaide, M. José Rodríguez-Presa, A.E. Bolzan, C.A. Gervasi, E. Gutiérrez Pineda, ¶ M J Rodríguez Presa, A.E. Bolzán, C.A. Gervasi, Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole/ Stainless Steel Electrodes Decorated with Gold Nanoparticles Characterization of Polypyrrole/Stainless Steel Electrodes Decorated with Gold Nanoparticles, (n.d.). <http://pubs.acs.org> (accessed September 23, 2024).
- [20] C.B. Díaz-Arriaga, D.E. Pacheco-Catalán, J. Uribe-Calderon, Enhanced electrochemical properties of polypyrrole upon addition of acid-treated palygorskite templates, *Mater. Chem. Phys.* 266 (2021) 124551. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124551>.
- [21] P.M. Nia, W.P. Meng, Y. Alias, Hydrogen peroxide sensor: Uniformly decorated silver nanoparticles on polypyrrole for wide detection range, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1565–1572. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.10.026>.
- [22] D. Runsewe, T. Betancourt, J.A. Irvin, Biomedical Application of Electroactive Polymers in Electrochemical Sensors: A Review, *Mater.* 2019, Vol. 12, Page 2629 12 (2019) 2629. <https://doi.org/10.3390/MA12162629>.
- [23] E.N. Zare, T. Agarwal, A. Zarepour, F. Pinelli, A. Zarrabi, F. Rossi, M. Ashrafizadeh, A. Maleki, M.A. Shahbazi, T.K. Maiti, R.S. Varma, F.R. Tay, M.R. Hamblin, V. Mattoli, P. Makvandi, Electroconductive multi-functional polypyrrole composites for biomedical applications, *Appl. Mater. Today* 24 (2021) 101117. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2021.101117>.
- [24] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods* (2016) 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [25] D.O. Sanchez Ramirez, A. Varesano, R.A. Carletto, C. Vineis, I. Perelshtein, M. Natan, N. Perkas, E. Banin, A. Gedanken, Antibacterial properties of polypyrrole-treated fabrics by ultrasound deposition, *Mater. Sci. Eng. C* 102 (2019) 164–170. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.04.016>.
- [26] A. Varesano, C. Vineis, A. Aluigi, F. Rombaldoni, C. Tonetti, G. Mazzuchetti, Antibacterial efficacy of polypyrrole in textile applications, *Fibers Polym.* 14 (2013) 36–42. <https://doi.org/10.1007/S12221-013-0036-4/METRICS>.
- [27] B. Bideau, J. Bras, S. Saini, C. Daneault, E. Loranger, Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite, *Mater. Sci. Eng. C* 69 (2016) 977–984. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.08.005>.
- [28] A. El Jaouhari, A. El Asbahani, M. Bouabdallaoui, Z. Aouzal, D. Filotás, E.A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, M. Bazzaoui, A. Albourine, D. Hartmann, Corrosion resistance and

## **Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs**

- antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole, *Synth. Met.* 226 (2017) 15–24. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2017.01.008>.
- [29] M. Mukherjee, S. De, Robust self cleaning polypyrrole-polysulfone blend hollow fiber membrane for biofouling mitigation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 3185–3198. <https://doi.org/10.1002/JCTB.5675>.
- [30] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283–293. <https://doi.org/10.1039/A807124A>.
- [31] S.M. Sayyah, S.S.A. El-Rehim, M.M. El-Deeb, Electropolymerization of pyrrole and characterization of the obtained polymer films, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 1783–1792. <https://doi.org/10.1002/APP.12793>.
- [32] F.A.G. da Silva Júnior, S.A. Vieira, S. de Avila Botton, M.M. da Costa, H.P. de Oliveira, Antibacterial activity of polypyrrole-based nanocomposites: a mini-review, *Polímeros* 30 (2021) e2020048. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.08020>.
- [33] M. Maruthapandi, A.P. Nagvenkar, I. Perelshtein, A. Gedanken, Carbon-Dot Initiated Synthesis of Polypyrrole and Polypyrrole@CuO Micro/Nanoparticles with Enhanced Antibacterial Activity, *ACS Appl. Polym. Mater.* 1 (2019) 1181–1186. [https://doi.org/10.1021/ACSAPM.9B00194/SUPPL\\_FILE/AP9B00194\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAPM.9B00194/SUPPL_FILE/AP9B00194_SI_001.PDF).
- [34] F. Liu, Y. Yuan, L. Li, S. Shang, X. Yu, Q. Zhang, S. Jiang, Y. Wu, Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis and antibacterial property, *Compos. Part B Eng.* 69 (2015) 232–236. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2014.09.030>.
- [35] B. Le Ouay, F. Stellacci, Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight, *Nano Today* 10 (2015) 339–354. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2015.04.002>.
- [36] A. Gibała, P. Żeliszewska, T. Gosiewski, A. Krawczyk, D. Duraczyńska, J. Szaleniec, M. Szaleniec, M. Oćwieja, Antibacterial and antifungal properties of silver nanoparticles—effect of a surface-stabilizing agent, *Biomolecules* 11 (2021) 1481. <https://doi.org/10.3390/BIOM11101481/S1>.
- [37] S. Perumal, R. Atchudan, S. Ramalingam, T.N.J.I. Edison, H.M. Lee, I.W. Cheong, N. Devarajan, Y.R. Lee, Comparative investigation on antibacterial studies of *Oxalis corniculata* and silver nanoparticle stabilized graphene surface, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 11630–11648. <https://doi.org/10.1007/S10853-022-07289-3/METRICS>.
- [38] S. Tang, J. Zheng, Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects, *Adv. Healthc. Mater.* 7 (2018) 1701503. <https://doi.org/10.1002/ADHM.201701503>.
- [39] A. Salleh, R. Naomi, N.D. Utami, A.W. Mohammad, E. Mahmoudi, N. Mustafa, M.B. Fauzi, The Potential of Silver Nanoparticles for Antiviral and Antibacterial Applications: A Mechanism of Action, *Nanomater.* 2020, Vol. 10, Page 1566 10 (2020) 1566. <https://doi.org/10.3390/NANO10081566>.
- [40] A. Hamad, K.S. Khashan, A. Hadi, Silver Nanoparticles and Silver Ions as Potential Antibacterial Agents, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30 (2020) 4811–4828. <https://doi.org/10.1007/S10904-020-01744-X/METRICS>.
- [41] J. Singh, R. Bajaj, A REVIEW ON GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATIONS: A GREEN NANOWORLD, *Artic. World J. Pharm. Pharm. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.20959/wjpps20167-7227>.
- [42] V. Vallyathan, X. Shi, The role of oxygen free radicals in occupational and environmental lung diseases., *Environ. Health Perspect.* 105 (1997) 165–177.



## Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs

<https://doi.org/10.1289/EHP.97105S1165>.

- [43] I. Fenoglio, I. Corazzari, C. Francia, S. Bodoardo, B. Fubini, The oxidation of glutathione by cobalt/tungsten carbide contributes to hard metal-induced oxidative stress, *Free Radic. Res.* 42 (2008) 437–745. <https://doi.org/10.1080/10715760802350904>.
- [44] Y. Qing, L. Cheng, R. Li, G. Liu, Y. Zhang, X. Tang, J. Wang, H. Liu, Y. Qin, Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies, *Int. J. Nanomedicine* 13 (2018) 3311–3327. <https://doi.org/10.2147/IJN.S165125>.
- [45] A. Ivask, A. Elbadawy, C. Kaweeteerawat, D. Boren, H. Fischer, Z. Ji, C.H. Chang, R. Liu, T. Tolaymat, D. Telesca, J.I. Zink, Y. Cohen, P.A. Holden, H.A. Godwin, Toxicity mechanisms in *Escherichia coli* vary for silver nanoparticles and differ from ionic silver, *ACS Nano* 8 (2014) 374–386. [https://doi.org/10.1021/NN4044047/SUPPL\\_FILE/NN4044047\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/NN4044047/SUPPL_FILE/NN4044047_SI_001.PDF).
- [46] J.R. Swathy, M. Udhaya Sankar, A. Chaudhary, S. Aigal, Anshup, T. Pradeep, Antimicrobial silver: An unprecedented anion effect, *Sci. Reports* 2014 41 4 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep07161>.
- [47] B. Reidy, A. Haase, A. Luch, K.A. Dawson, I. Lynch, Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Applications, *Mater.* 2013, Vol. 6, Pages 2295-2350 6 (2013) 2295–2350. <https://doi.org/10.3390/MA6062295>.
- [48] M.K. Rai, S.D. Deshmukh, A.P. Ingle, A.K. Gade, Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria, *J. Appl. Microbiol.* 112 (2012) 841–852. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2672.2012.05253.X>.
- [49] R. Shanmuganathan, D. MubarakAli, D. Prabakar, H. Muthukumar, N. Thajuddin, S.S. Kumar, A. Pugazhendhi, An enhancement of antimicrobial efficacy of biogenic and ceftriaxone-conjugated silver nanoparticles: green approach, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 10362–10370. <https://doi.org/10.1007/S11356-017-9367-9/METRICS>.
- [50] S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash, Retracted: Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles, *Nanotechnology* 18 (2007) 225103. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/22/225103>.
- [51] C. García-Cabezón, V. Godinho, C. Pérez-González, Y. Torres, F. Martín-Pedrosa, Electropolymerized polypyrrole silver nanocomposite coatings on porous Ti substrates with enhanced corrosion and antibacterial behavior for biomedical applications, *Mater. Today Chem.* 29 (2023) 101433. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2023.101433>.
- [52] A. Masri, S. Abdelnasir, A. Anwar, J. Iqbal, A. Numan, P. Jagadish, S. Shahabuddin, M. Khalid, Antimicrobial properties of multifunctional polypyrrole-cobalt oxide-silver nanocomposite against pathogenic bacteria and parasite, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 105 (2021) 3315–3325. <https://doi.org/10.1007/S00253-021-11221-1/METRICS>.
- [53] M. Maruthapandi, A. Saravanan, J.H.T. Luong, A. Gedanken, Antimicrobial Properties of Polyaniline and Polypyrrole Decorated with Zinc-Doped Copper Oxide Microparticles, *Polym.* 2020, Vol. 12, Page 1286 12 (2020) 1286. <https://doi.org/10.3390/POLYM12061286>.
- [54] C. Liu, F. yan Chen, Y. bin Tang, P. wei Huo, An environmentally friendly nanocomposite polypyrrole@silver/reduced graphene oxide with high catalytic activity for bacteria and antibiotics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 15211–15225. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-06073-4/METRICS>.

### **Chapitre III : Etude des nanocomposites de PPy /AgNPs**

- [55] F. Liu, X. Wang, T. Chen, N. Zhang, Q. Wei, J. Tian, Y. Wang, C. Ma, Y. Lu, Hydroxyapatite/silver electrospun fibers for anti-infection and osteoinduction, *J. Adv. Res.* 21 (2020) 91–102. <https://doi.org/10.1016/J.JARE.2019.10.002>.
- [56] L. Guo, S. Ren, T. Qiu, L. Wang, J. Zhang, L. He, X. Li, Synthesis of polystyrene@(silver–polypyrrole) core/shell nanocomposite microspheres and study on their antibacterial activities, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015) 1–14. <https://doi.org/10.1007/S11051-014-2836-X/METRICS>.
- [57] Y. Guo, S. Jia, L. Qiao, Y. Su, R. Gu, G. Li, J. Lian, A multifunctional polypyrrole/zinc oxide composite coating on biodegradable magnesium alloys for orthopedic implants, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 194 (2020) 111186. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2020.111186>.

# *Chapitre IV*

*Etude des nanocomposites  
de PPy/TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs*

## **Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs**

### **IV.1 Introduction**

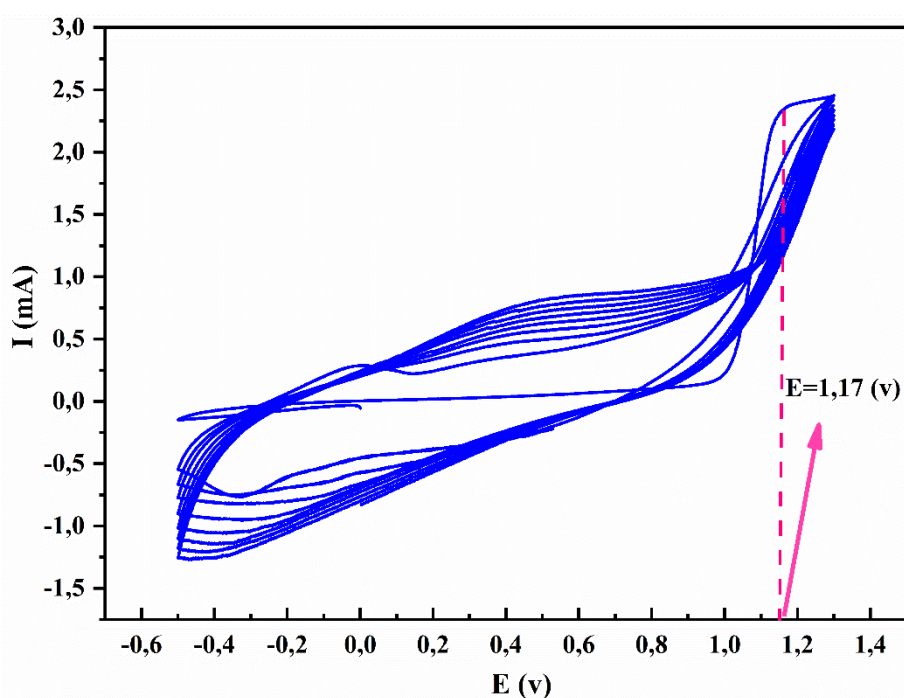
Dans ce chapitre, deux types de films nanocomposites ont été évalués : le nanocomposite de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et le nanocomposite AgNPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs . Le premier type consiste en des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> incorporées dans une matrice de polypyrrole, tandis que le second inclut des particules d'argent (AgPs) déposées par la technique d'électrodéposition à double impulsion sur la surface du nanocomposite PPy-TiO<sub>2</sub>NPs. Ces deux approches ont été étudiées pour des raisons économiques ainsi que pour la stabilité et la durabilité des propriétés antibactériennes des films. En effet, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>NPs) sont moins coûteuses que les AgNPs. De plus, leur incorporation dans la matrice de PPy conduit à des films plus stables comparativement aux films PPy/AgNPs, où les AgNPs déposées en surface peuvent se détacher avec le temps, entraînant ainsi la dégradation des propriétés antibactériennes du film. Si l'une ou les deux de ces approches réussissent, elles pourraient, d'une part, diminuer les coûts et, d'autre part, assurer des propriétés antibactériennes durables, supérieures à celles du PPy seul.

### **IV.2 Détermination des potentiels d'électropolymérisation des différentes espèces électrochimiques**

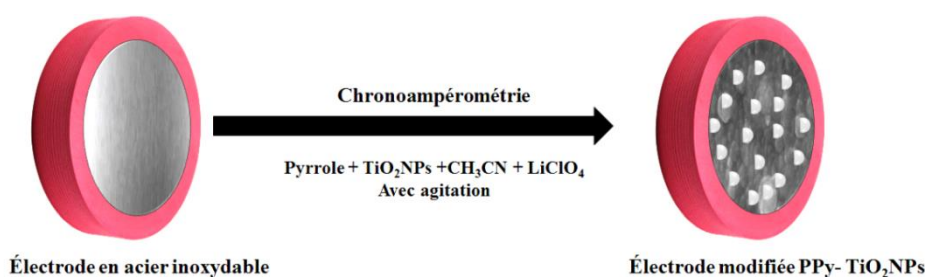
#### **IV.2.1 Détermination du potentiel d'électropolymérisation de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs**

Comme dans la partie précédente, et avant de commencer le processus d'électrodéposition des dépôts composites PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, un test préliminaire de voltampérométrie cyclique est essentiel pour déterminer le potentiel approprié à l'électrodéposition de ces dépôts. Figure IV.1 montre le voltammogramme de l'électrode en acier inoxydable utilisée dans notre étude dans un électrolyte d'acétonitrile contenant 10<sup>-2</sup> M de pyrrole, en présence de 10<sup>-1</sup> M de perchlorate de lithium comme électrolyte support et 1 mg de la poudre nanométrique de TiO<sub>2</sub> (P25) comme dopant. Par comparaison aux dépôts de PPy purs (Figure III.1), l'ajout des TiO<sub>2</sub>NPs dans le bain n'influence pas sur le potentiel d'électrodéposition qui reste d'environ 1,17V

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.1** Enregistrement successifs des voltampérommes cycliques obtenus sur l'acier inox à  $V_b = 15$  mv/s dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0,1 M) + Py ( $10^{-2}$  M) +TiO<sub>2</sub>NPs (P25).



**FIGURE IV.2** Préparation de l'électrode modifiée PPy-TiO<sub>2</sub>NPs /acier inox.

### IV.3 Électropolymérisation du PPy/TiO<sub>2</sub>NPs

La chronoampérométrie (CA) a été utilisée pour déposer électrochimiquement les films de polypyrrole/oxyde de titane à un potentiel constant de 1,17 V/SCE dans une solution d'acétonitrile contenant  $10^{-2}$  M de pyrrole et 1 mg de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, avec une agitation constante. Le perchlorate de lithium à  $10^{-1}$  M a été utilisé comme électrolyte support. Cet électrolyte offre une solubilité élevée, une conductivité améliorée et une cinétique d'électrodéposition favorable, mais il pourrait ne pas être le meilleur choix pour une

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

application industrielle ou une mise à l'échelle en raison de problèmes de sécurité et de considérations de coût. Les étapes de préparation de l'électrode modifiée PPy-TiO<sub>2</sub>NPs /acier inox sont résumées dans la figure IV.2.

La technique de CA permet en effet de produire des dépôts minces d'une épaisseur bien contrôlée [1,2]. D'après la courbe chronoampérométrique illustrée à la figure VI.3, le processus d'électropolymérisation du polypyrrole/oxyde de titane s'est déroulé en trois étapes [3] :

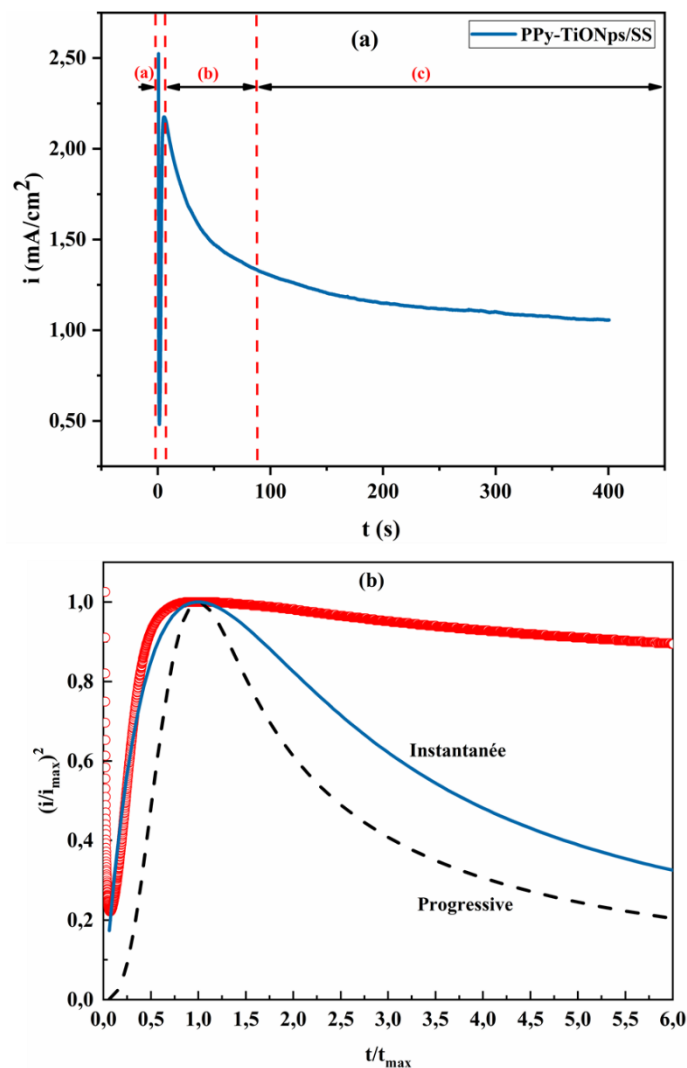
► La première étape est la nucléation, qui est très rapide, ne durant que quelques secondes, et caractérisée par une diminution abrupte de la densité de courant due à la charge de la double couche. Cette étape est typique de l'électrodéposition de polymères conducteurs ; elle correspond à la formation du premier noyau par l'oxydation des monomères en leurs cations radicaux et leur électro-adsorption oxydative subséquente sur le substrat.

► La deuxième étape est la phase de couplage, caractérisée par une diminution progressive de la densité de courant due à la croissance continue de la couche de polymère conducteur et des nanoparticules d'oxyde de titane sur la surface de l'électrode.

► La dernière étape est la phase de croissance, caractérisée par une stabilisation de la densité de courant jusqu'à la fin du temps d'électropolymérisation spécifié, indiquant une restriction de la croissance par des réactions de transfert de masse [1,4]. Il convient de noter que le temps d'électropolymérisation optimal pour les couches de polypyrrole/oxyde de titane s'est avéré être de 400 s dans cette étude.

Le modèle de Scharifker-Hills a également été utilisé pour analyser la transitoire densité de courant-temps [5]. Pour une nucléation instantanée et progressive, il est nécessaire de tracer  $(j/j_{max})^2$  en fonction de  $t/t_{max}$  (Figure 2(b)). Il est clair que pour les temps de réaction courts ( $t/t_{max} < 1$ ), le tracé suit exactement la ligne directrice de nucléation instantanée, ce qui signifie que le dépôt de PPy- TiO<sub>2</sub> a été régi par un modèle de nucléation instantanée dans cette phase. Cependant, pour les temps de dépôt longs ( $t/t_{max} > 1$ ), le tracé s'écarte nettement des lignes directrices. Il est à noter que des observations similaires de déviation ont été rapportées dans la littérature pour diverses raisons non expliquées par le modèle de Scharifker-Hills, telles que la réduction de l'hydrogène, l'adsorption ionique [6].

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.3** Transitoires densité de courant-temps pendant le dépôt potentiostatique de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs/SS sur de l'acier inoxydable.

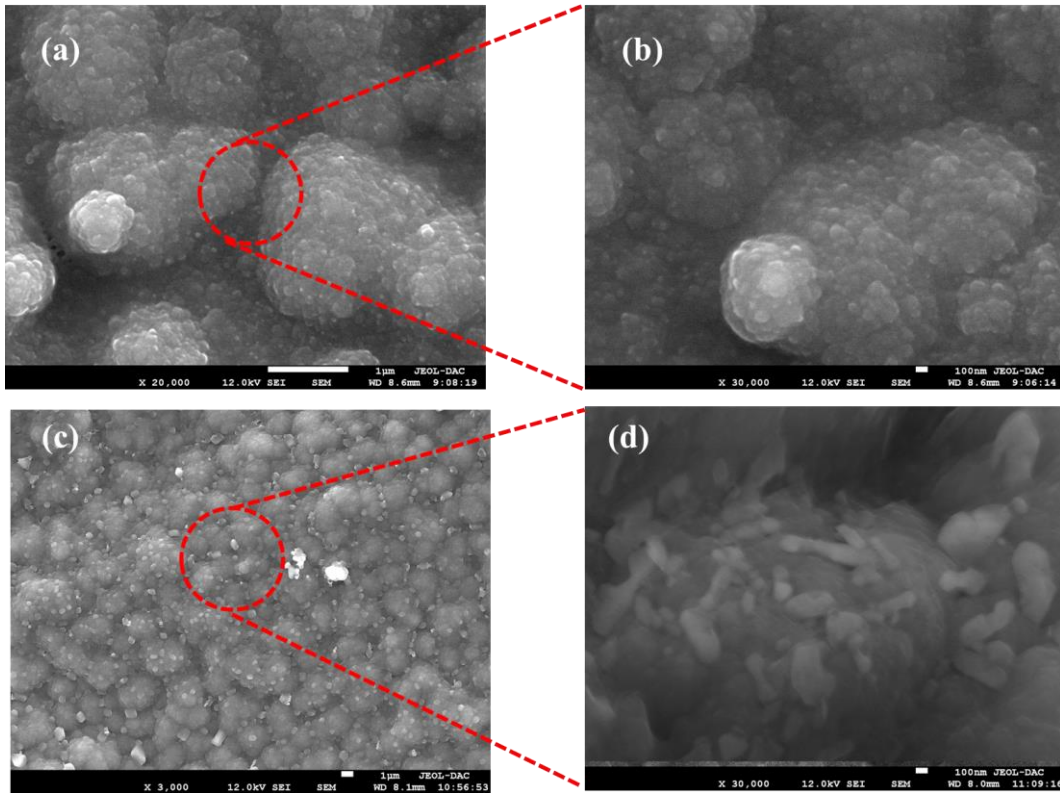
### IV.4 Caractérisation des films composites élaborés

#### IV.4.1 Caractérisation morphologiques par MEB

Les micrographies MEB des films de PPy et de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs électrodéposés sur l'électrode en acier inoxydable (SS) sont présentées dans la Figure IV.4. La morphologie homogène en forme de chou-fleur, typique pour le PPy électrodéposé en milieu organique, est très claire dans la micrographie du film de PPy sans ajout de TiO<sub>2</sub>NPs (Figure IV.4 (a) et (b)). D'autre part, l'incorporation de TiO<sub>2</sub>NPs dans la matrice des films de PPy est très visible dans la l'image du film après l'ajout de nanoparticules TiO<sub>2</sub>NPs dans l'électrolyte à une concentration de 10<sup>-2</sup> M (Figure IV.4 (c)). Un zoom sur une partie de la surface de ce film

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

composite PPy/TiO<sub>2</sub>NPs (Figure IV.4 (d)) montre que les TiO<sub>2</sub>NPs ont des formes de bâtonnets et ont été distribués de façon homogène au sein de la matrice du film de PPy.



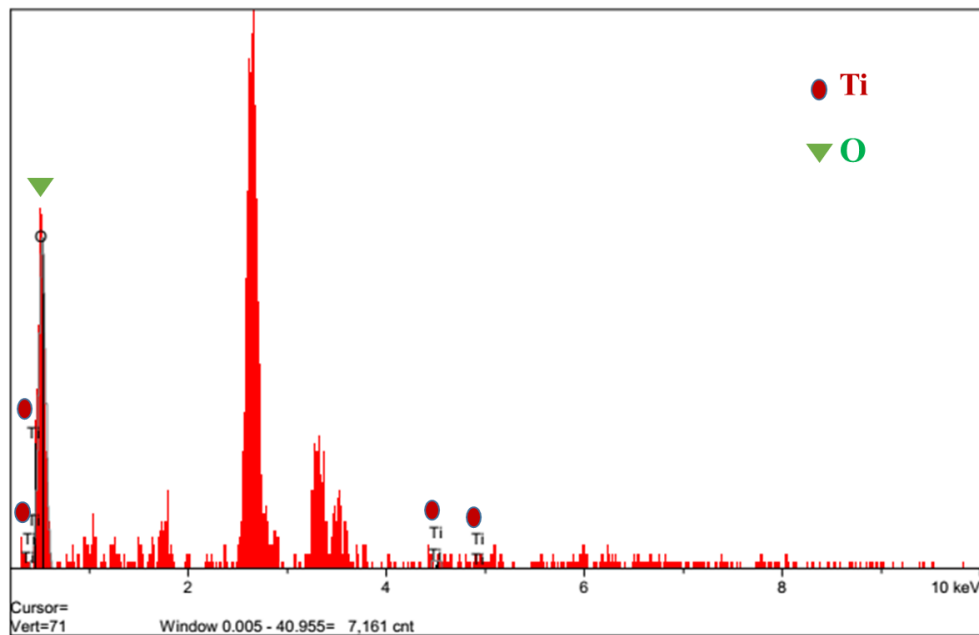
**FIGURE IV.4** Micrographies MEB de (a) film de PPy pur et PPy-TiO<sub>2</sub>Nps

### **IV.4.2 Caractérisation élémentaire par la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS)**

Pour confirmer que les nanoparticules (bâtonnets) incorporés présentées dans la Figure (IV.4 (d)) étaient des TiO<sub>2</sub>NPs pures, ils sont analysés élémentairement à l'aide de la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS). Comme on peut le voir, le spectre d'analyse EDS des particules déposées dans la Figure IV.5 indique l'existence uniquement des pics de l'oxygène (O) et du titane (Ti), ce qui prouve que les bâtonnets observés étaient effectivement des TiO<sub>2</sub>NPs.



## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**Figure IV.5** Spectre d'analyse EDS des TiO<sub>2</sub>NP incorporés dans les films de PPy.

### IV.4.3 Mesures d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les surfaces des couches de PPy et de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs élaborées sur une plage de fréquences allant de 10<sup>3</sup> kHz à 0,01 Hz, au potentiel de circuit ouvert. Les tracés de Nyquist correspondants ont été présentés dans la Figure IV.6.

Les deux tracés présentent une apparence similaire, avec un demi-cercle bien défini observable à haute fréquence, attribué à la réaction de transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode, caractéristique du diagramme d'impédance d'un film polymère combiné à des particules de TiO<sub>2</sub> [7,8]. À des fréquences plus basses, les deux diagrammes montrent une ligne droite avec une pente diminuant vers 45° dans le cas de la surface PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, suggérant un phénomène de diffusion dans l'électrode modifiée, lié au comportement de l'impédance de Warburg [9,10]. Cette partie est beaucoup plus claire dans le cas de la présence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> incorporés dans la matrice de polypyrrole. Les paramètres d'impédance pour tous les films de PPy et de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs sont résumés dans le Tableau IV.1.

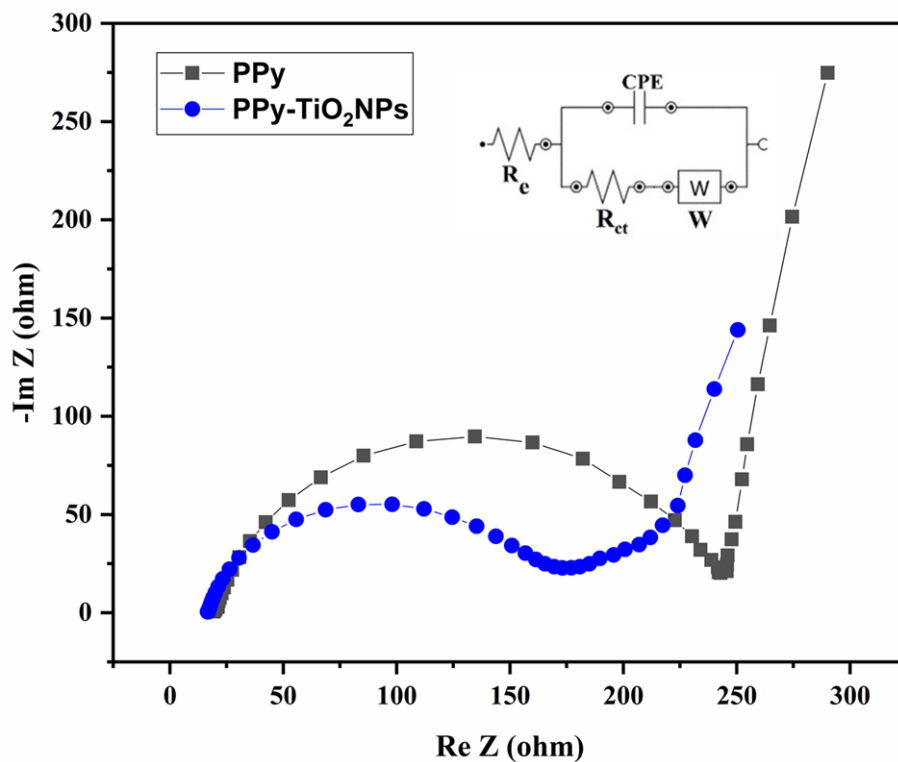
## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

**Tableau IV.1 :** Paramètres de l'impédance électrochimique des films minces de PPy et de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs.

Dépot	PPy	AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs
<b>R<sub>e</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	19.92	16.11
<b>R<sub>ct</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	230.45	162.03
<b>CPE (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	53.77	47.64

En analysant les résultats du Tableau 1, la résistance au transfert de charge R<sub>ct</sub> des films minces de PPy diminue après l'incorporation de TiO<sub>2</sub>NPs dans sa matrice. Cela suggère que l'incorporation de TiO<sub>2</sub>NPs affecte significativement le comportement électrochimique du PPy et accélère le transfert d'électrons à l'interface acier inox/PPy/solution. Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance des films électrodéposés ont été modélisés à l'aide d'un circuit électrique équivalent basé sur le modèle de Randles. Le circuit équivalent (voir Figure IV.6) comprend la résistance de l'électrolyte non compensée (R<sub>e</sub>) en série avec la capacité de la double couche (CPE), laquelle est en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) et l'impédance de Warburg (W).

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.6** Diagrammes de Nyquist des films minces PPy et PPy-TiO<sub>2</sub>NPs déposés avec le diagramme de circuit équivalent adapté.

### IV.4.4 Propriétés antibactériennes des films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

Figure IV.7 montrent l'efficacité antibactérienne du film PPy-TiO<sub>2</sub>Nps préparé électrochimiquement par chronoampérométrie contre les bactéries *E.Coli* et *S.Aureus*.

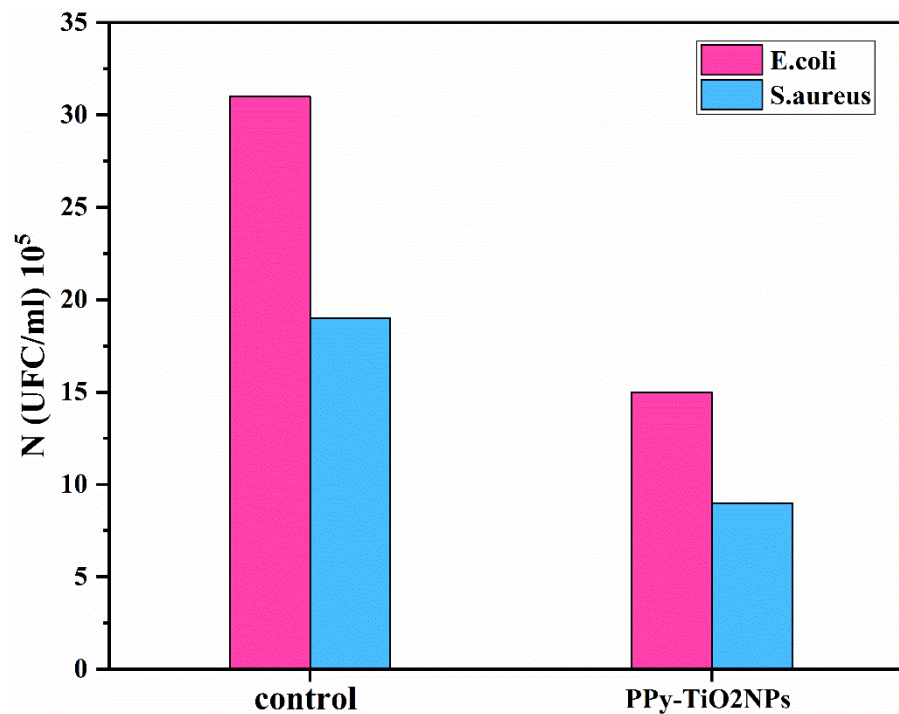
Comme on a déjà mentionné dans le chapitre III, ce pouvoir antibactérien remarquable est due à l'impact des distributions des charges positives le long de la chaîne polymérique (résultante de son électropolymérisation oxydative) sur la membrane bactérienne, en effet, c'est l'effet olygodynamique du polypyrrole [11–15].

L'incorporation de TiO<sub>2</sub>, en synthétisant des films PPy-TiO<sub>2</sub>Nps, a marqué également un effet antibactérien (voir la figure IV.8).

En fait, le film composite présente une synergie de mécanismes antibactériens due au coexistence simultanée du polypyrrole et des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Autrement dit, quand le PPy est combiné avec des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, les mécanismes antibactériens sont amplifiés par la superposition des effets des deux matériaux. Par ailleurs, dans ce travail, le polypyrrole et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont le même mécanisme, car le pH de milieu de culture des bactéries est de 6.5. En tenant compte du point isoélectrique des nanoparticules de

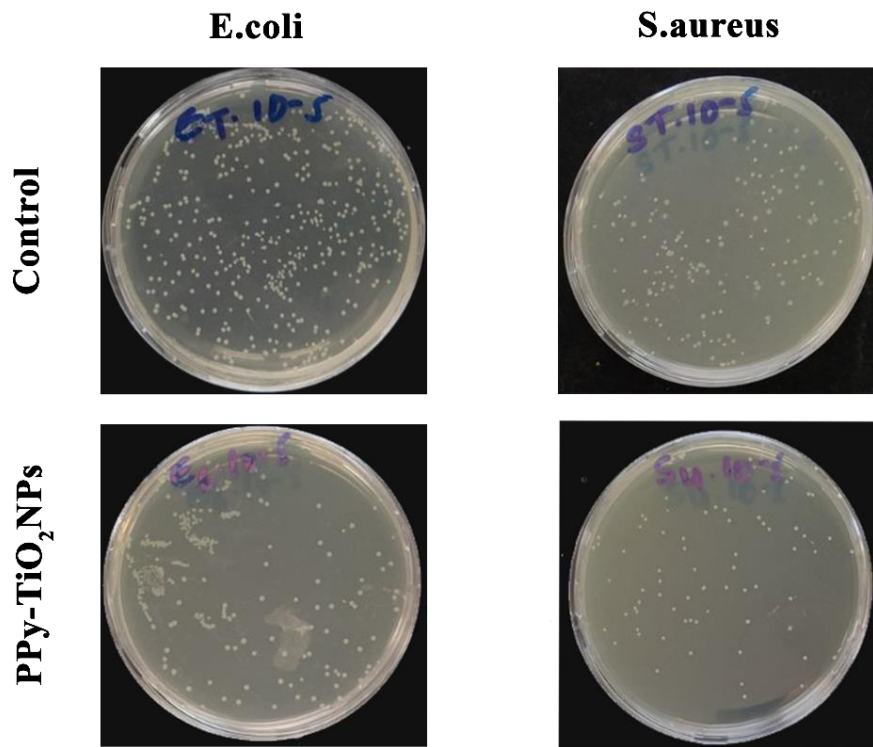
## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

TiO<sub>2</sub> qui situé à un pH de 7.5, au-dessous duquel les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont chargées positivement en surface. Les charges opposées des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et des cellules bactériennes provoquent l'attraction électrostatique entre les cellules bactériennes et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, entraînant un contact étroit entre les surfaces de ces nanoparticules et celles des microorganismes, engendrant par conséquent un désordre de la membrane cellulaire de ces dernières [16–18].



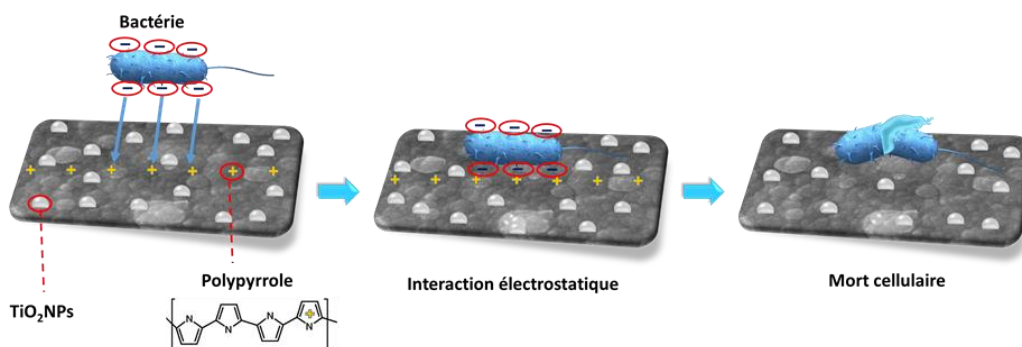
**Figure IV.7** Efficacité antibactérienne des films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.8** Photos des expériences montrant l'efficacité antibactérienne des dépôts.

Les cellules bactériennes, la surface cationique du polypyrrole (PPy), et les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>NPs) jouent un rôle clé dans le processus général d'interaction, tel que représenté schématiquement dans la Figure IV.9. L'interaction entre la surface chargée positivement du PPy et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> peut entraîner la fuite des composants intracellulaires vitaux et la mort des cellules bactériennes.

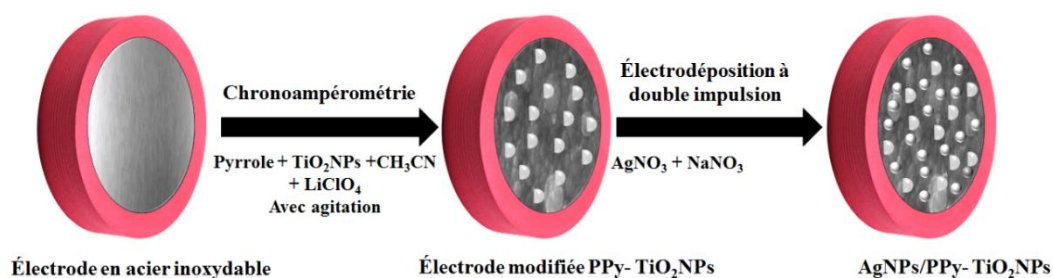


**FIGURE IV.9** Processus général d'interaction entre les cellules bactériennes et la surface cationique du PPy-TiO<sub>2</sub>NPs.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

### IV.5 Amélioration des propriétés de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

Sur la base des résultats précédents concernant le potentiel de précipitation du PPy-TiO<sub>2</sub>NPs ( $E = 1,17$  V/ECS), présentés dans la Figure IV.1, et du potentiel de précipitation des nanoparticules d'argent ( $E = -0,8$  V/ECS) dans le chapitre 3, Figure III.2, nous avons essayé d'améliorer les propriétés des films composites PPy-TiO<sub>2</sub>NPs par la décoration de leur surface par des particules d'Ag suivant le protocole utilisé dans le chapitre 3, comme illustré dans la Figure IV.10.

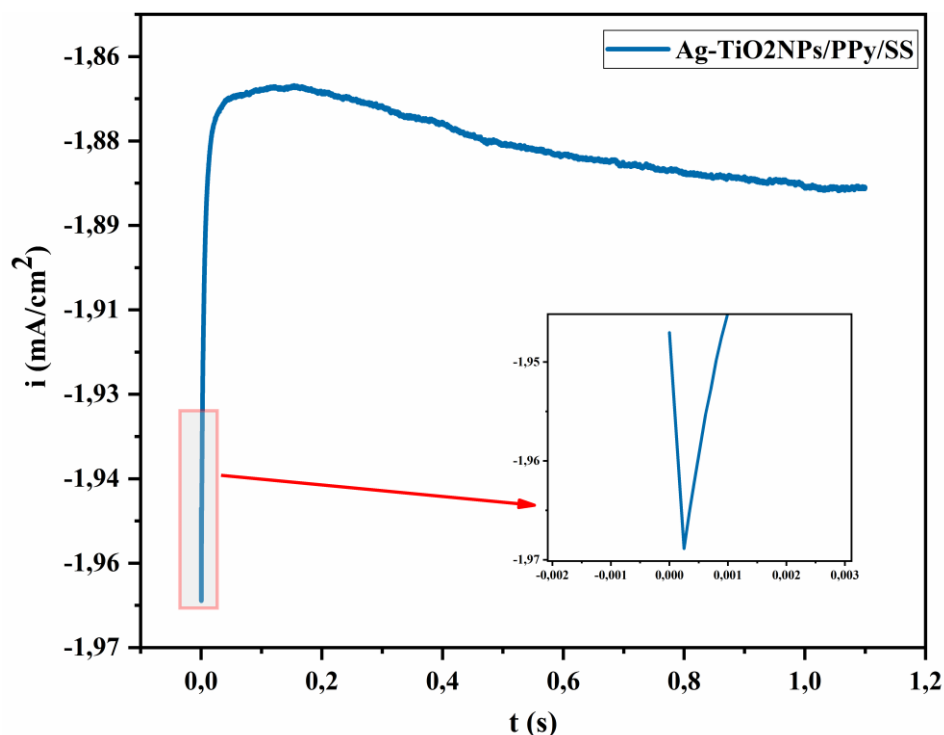


**FIGURE IV.10** Différents étapes de préparation de l'électrode modifiée AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs.

#### IV.5.1 Décoration des films minces composites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs par les nanoparticules d'argent

Le processus d'électrodéposition pulsée a permis la croissance de nanoparticules d'argent sur une électrode de polypyrrole-oxyde de titane (PPy-TiO<sub>2</sub> NPs). Ceci est illustré par la courbe de la Figure IV.11. Initialement, une diminution de la densité de courant a été observée en l'espace d'une fraction de seconde, ce qui est attribué à la charge de la double couche et à la formation des premiers germes. Une augmentation de la densité de courant a été clairement observée dans la deuxième phase, atteignant une valeur maximale ( $i_{\max} = -1,85$  mA cm<sup>-2</sup>) à un moment ( $t_{\max} = 5$  ms). L'augmentation de la densité de courant est due à la croissance du noyau et à la formation de nanoparticules d'argent. Enfin, un état quasi stable de la densité de courant a été établi, ce qui correspond à une diffusion planaire sur toute la surface de l'électrode.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

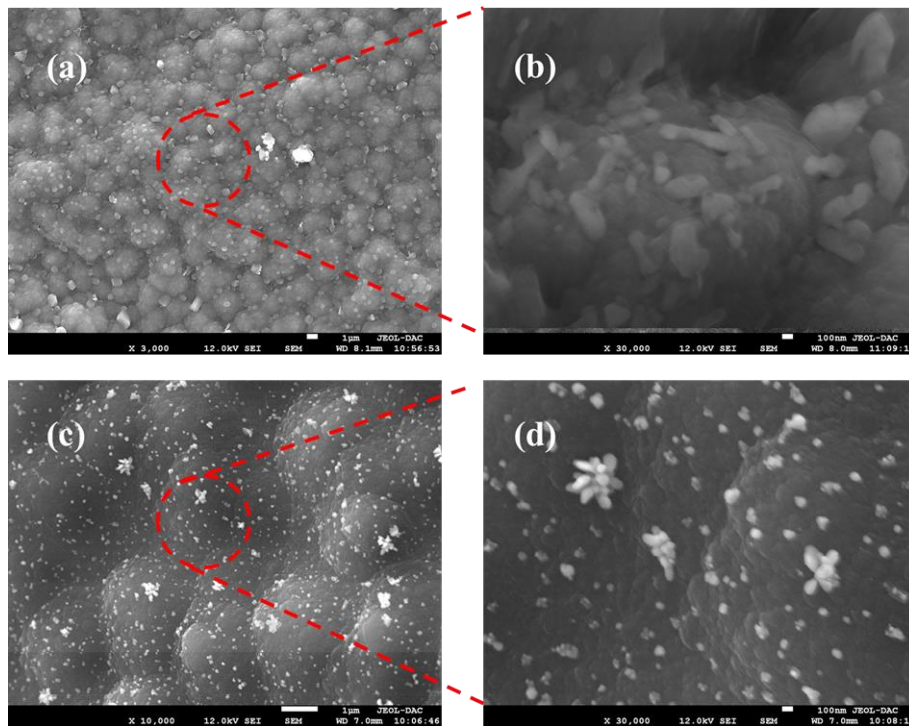


**FIGURE IV.11** Transitoire courant-temps pendant le dépôt potentiostatique des AgNPs sur la surface du PPy-TiO<sub>2</sub>NPs.

### **IV.5.2 Caractérisation morphologique par MEB**

Les observations par MEB des films de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs électrodéposés sur l'électrode en acier inoxydable (SS) sont présentées dans Figure IV.12. En comparant les micrographies des films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs (Figures IV.12 (a) et (b)) avec celles d'AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs (Figures IV.12 (c) et (d)), on remarque clairement l'ancrage de fines particules sur la surface des films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, qui sont sûrement des AgNPs comme il a été montré dans le chapitre III.7. La grande majorité de ces particules sont à l'échelle nanométrique et distribuées de façon homogène sur la surface du film composite PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, avec quelques particules qui s'agglomèrent pour former des particules submicroniques (Figure IV.12 (c)). Un zoom sur une partie de la surface du film composite AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs (Figure IV.12 (d)) montre que ces micro-particules ont des formes de fleurs. Cette agglomération est très probablement attribuée aux sites actifs, constitués par les parties émergentes des nanobâtonnets de TiO<sub>2</sub> incorporés dans la matrice de PPy.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



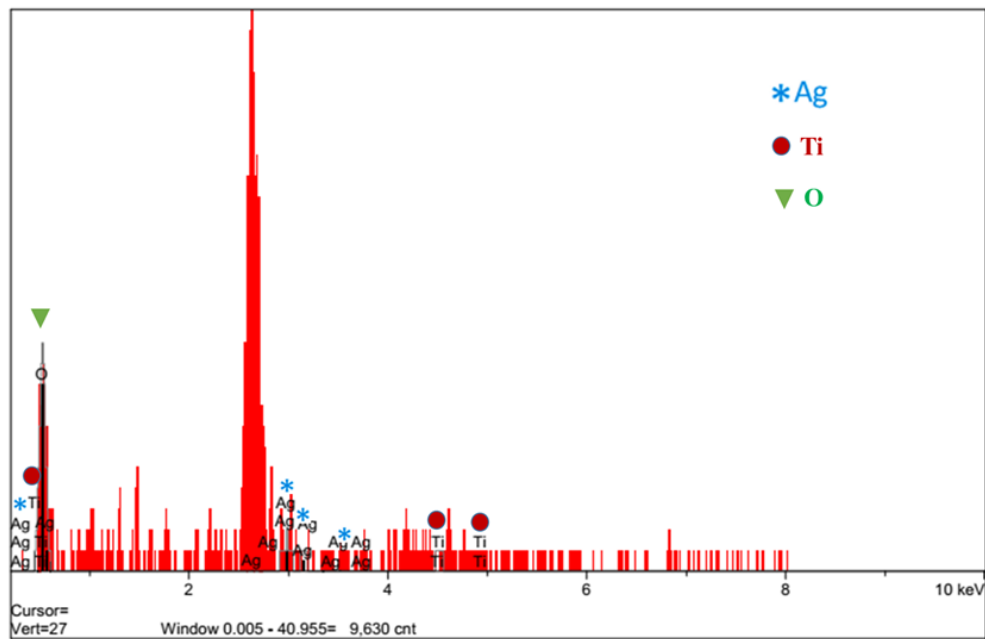
**FIGURE IV.12** Micrographies MEB de (a) film de PPy pur et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs.

### **IV.5.3 Analyse élémentaire par (EDS)**

L'analyse élémentaire par la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X d'une partie du film composite AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, en excluant les éléments constituant le PPy, montre des spectres révélant la présence de l'argent (Ag), du titane (Ti) et de l'oxygène (O) (Figure IV.13). Ce qui prouve que les nanoparticules observées sont des AgNPs et des TiO<sub>2</sub>NPs.



## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.13** Spectre d'analyse EDS des AgPs et TiO<sub>2</sub>NPs électrodéposés.

### **IV.5.4 Propriétés électrochimiques déterminés par d'impédance des films composites**

Les mesures de l'impédance électrochimique sur les surfaces des couches PPy et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs élaborées ont été effectuées sur une plage de fréquence de 10<sup>3</sup> kHz à 0,01 Hz au potentiel de circuit ouvert et les tracés de Nyquist correspondants ont été présentés dans la Figure IV.14. Tous les diagrammes ont la même apparence générale, vers les hautes fréquences, un demi-cercle bien défini a été obtenu pour les deux films, correspondant au phénomène de transfert de charge, et vers les valeurs de basses fréquences, on observe une ligne droite avec une pente qui diminue vers 45° dans la surface AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, ce qui est attribué au phénomène de diffusion dans l'électrode modifiée, lié au comportement de l'impédance de Warburg [9,10]. Les paramètres de l'impédance pour les deux dépôts PPy et AgPs/PPy ont été rassemblés dans le tableau IV 2.

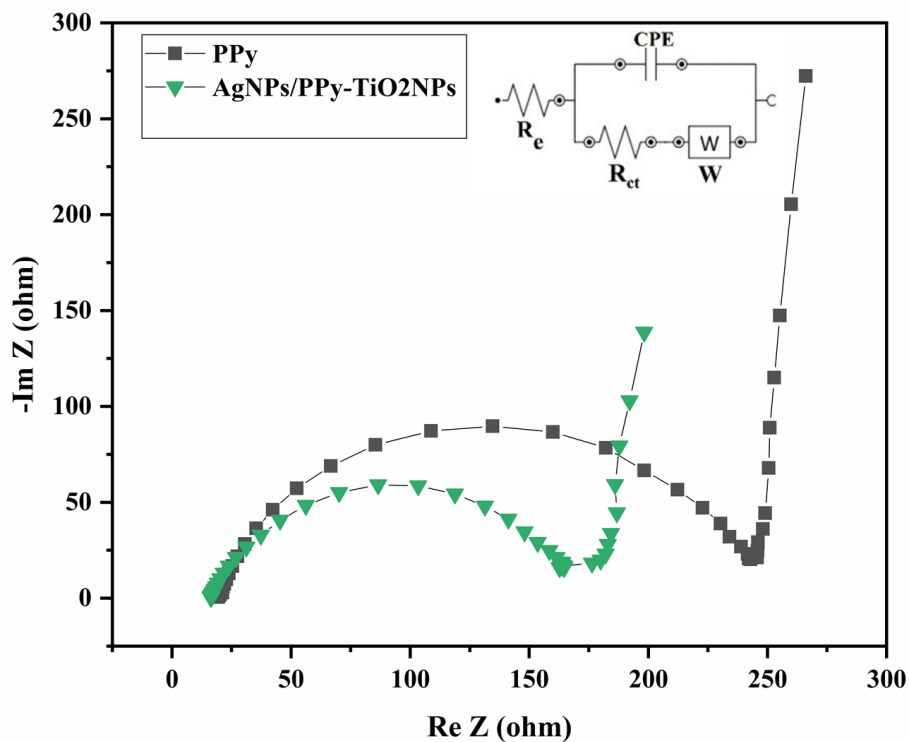
## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

**Tableau IV.2 :** Paramètres de l'impédance des films minces PPy et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs déposés.

Dépot	PPy	PPy-TiO <sub>2</sub> NPs
<b>R<sub>e</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	19.92	17.12
<b>R<sub>ct</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	230.45	149.41
<b>CPE (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	53.77	43.37

D'après la largeur des demi-cercles dans la Figure IV.14 et les résultats affichés dans le Tableau IV 2, la résistance de transfert de charge R<sub>ct</sub> des films minces de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs déposés a diminué après leur décoration avec des AgPs. En outre, les AgNP déposées avec la plus faible concentration d'AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup> M) et les durées d'impulsion les plus courtes (t<sub>1</sub> = 0,1 s, t<sub>2</sub> = 1 s) ont conduit à une valeur R<sub>ct</sub> significativement plus faible. Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance des films élaborés ont été modélisés à l'aide de Nova 1.10 par un circuit électrique équivalent au modèle de Randles. Le circuit équivalent (Figure IV.14) donne la résistance de l'électrolyte (R<sub>e</sub>) en série avec la capacité de la double couche (CPE) qui est en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) et l'impédance de Warburg (W).

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.14** Diagrammes de Nyquist des films minces PPy et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub> NPs déposés avec le diagramme de circuit équivalent adapté.

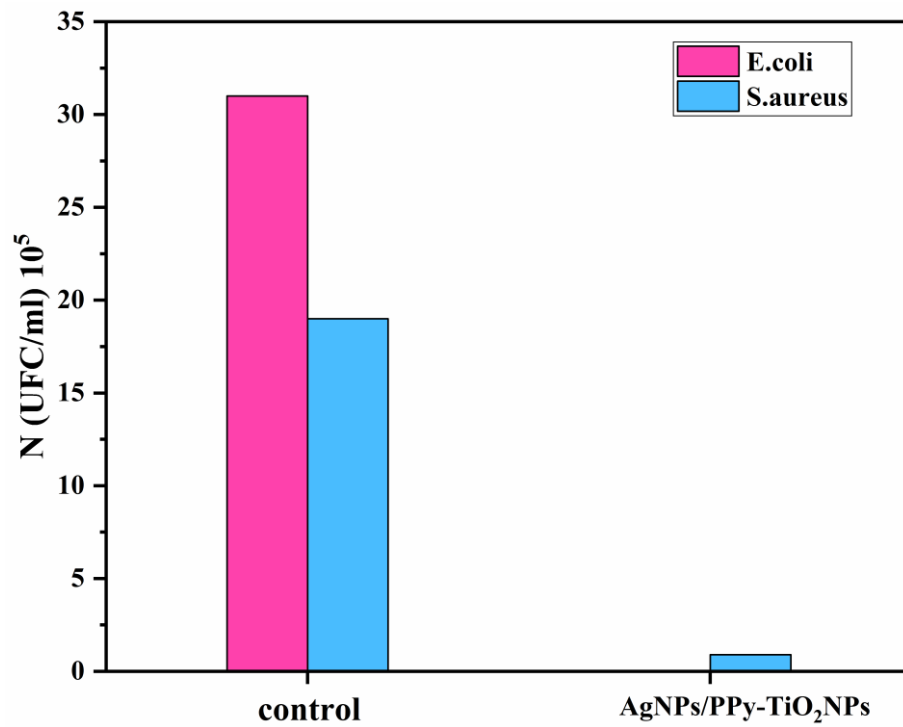
### IV.5.5 Propriétés antibactériennes des films AgNPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

La Figure IV.15 présente l'efficacité antibactérienne du film AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs contre les bactéries *E.Coli* et *S.Aureus*.

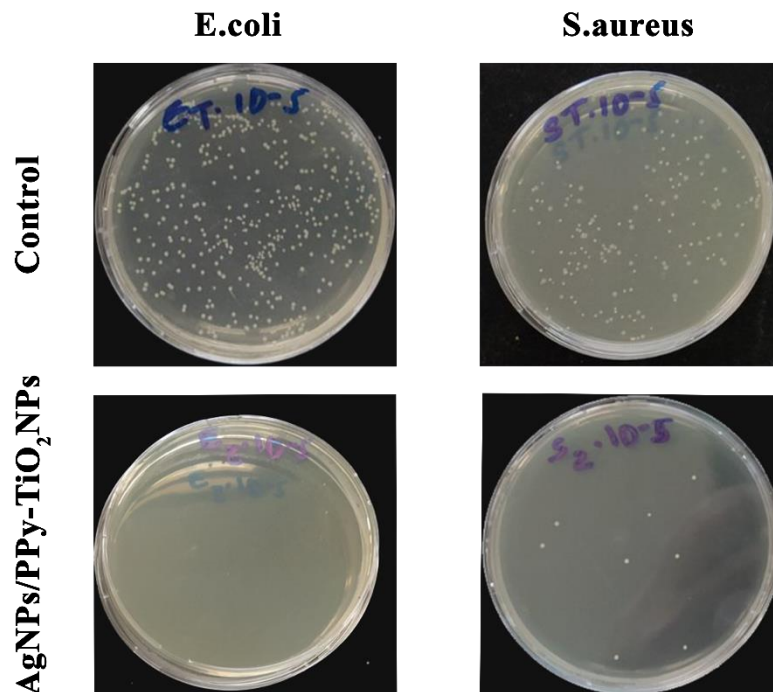
L'ajout des nanoparticules d'argent (AgNPs) dans le système PPy-TiO<sub>2</sub>NPs apporte une dimension antibactérienne supplémentaire en intensifiant l'effet antibactérien grâce à leurs propriétés intrinsèques. En effet, l'argent et les nanoparticules d'argent possèdent de puissantes propriétés antibactériennes. Ils peuvent interagir avec les membranes cellulaires bactériennes, causant des perturbations membranaires, et peuvent pénétrer dans les cellules bactériennes, où ils interfèrent avec les processus enzymatiques et génétiques. En outre, les nanoparticules d'argent libèrent des ions Ag<sup>+</sup> qui sont toxiques pour les bactéries, en se liant aux composants cellulaires et en inhibant les fonctions vitales.

Autrement dit, les nanocomposites de AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs agissent contre les bactéries par une combinaison de génération d'espèces réactives de l'oxygène (générés par les nanoparticules d'Ag), de perturbation des membranes cellulaires, et d'interférence avec les processus internes bactériens, rendant ces nanocomposites particulièrement efficaces comme agents antibactériens.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.15** Efficacité antibactérienne des films AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs électrodéposés.



**FIGURE IV.16** Photos des expériences visant à déterminer l'efficacité antibactérienne des dépôts.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

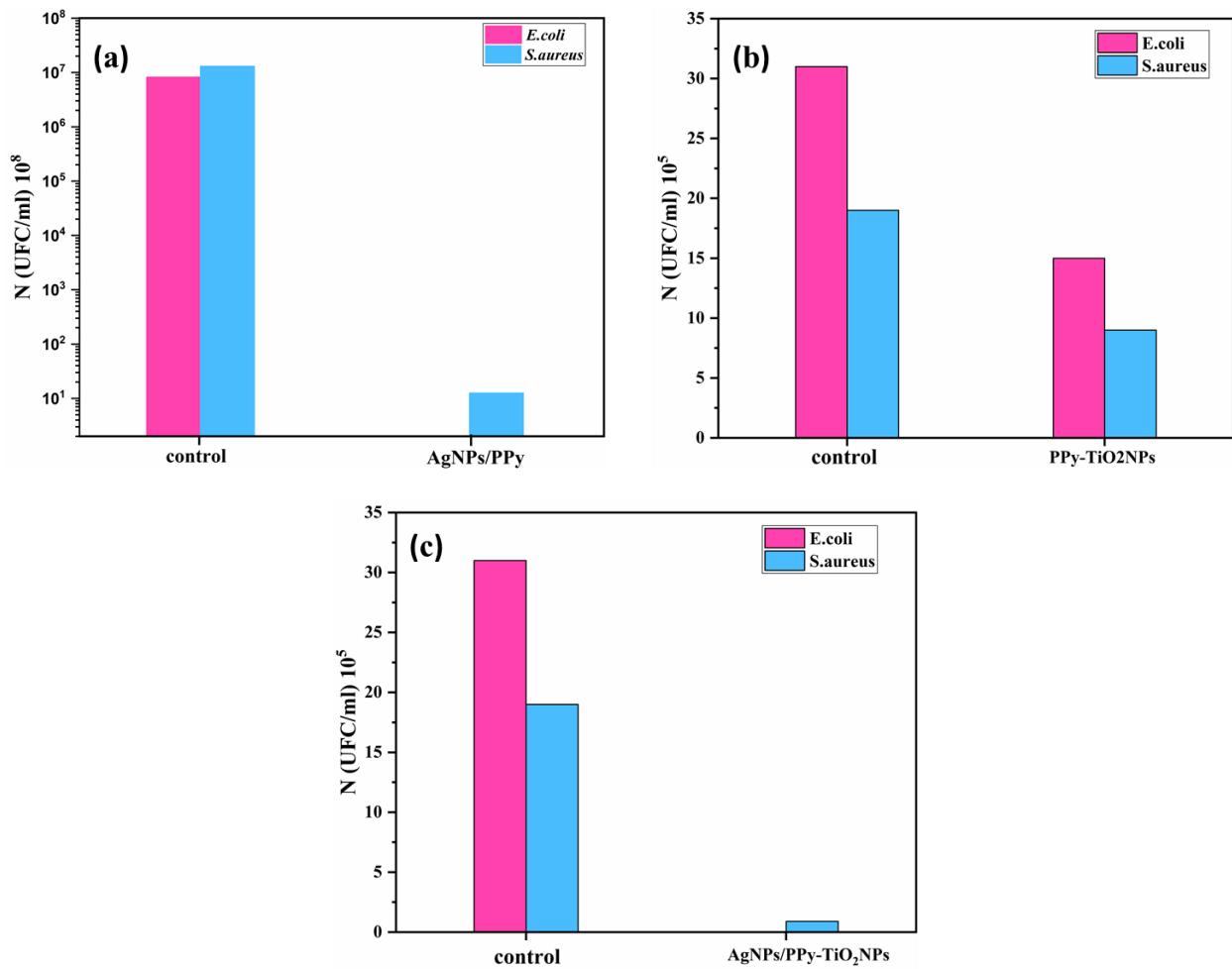
### IV.6 Comparaison de l'effet antibactérien des nanocomposites PPy/AgNPs, PPy/TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs élaborés

Dans le cadre de cette étude, nous avons entrepris une analyse approfondie de l'efficacité antibactérienne de trois types de nanocomposites composés de polypyrrole (PPy) associés à différents types de nanoparticules : argent (Ag), dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et une combinaison des deux (Ag-TiO<sub>2</sub>). Les nanocomposites étudiés sont donc PPy/AgNPs, PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs. L'objectif principal était d'évaluer et de comparer leur potentiel antibactérien contre deux souches bactériennes modèles : *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV 3 et la figure IV.17 ci-dessous.

**Tableau IV.3 :** Activité antibactérienne des nanocomposites PPy/AgNPs, PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs sur *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).

Souches bactériennes Nanocomposite	Escherichia coli (E. coli)	Staphylococcus aureus (S. aureus)
PPy/AgNPs (10 <sup>8</sup> CFU/ml)	100 % (0 CFU/ml)	99,99 % (12 CFU/ml)
PPy-TiO <sub>2</sub> NPs (10 <sup>5</sup> CFU/ml)	74,57 % (105 CFU/ml)	75.52 % (78 CFU/ml)
AgNPs/PPy-TiO <sub>2</sub> NPs (10 <sup>5</sup> CFU/ml)	100 % (0 CFU/ml)	88,23 % (8 CFU/ml)

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs



**FIGURE IV.17** Efficacité antibactérienne des films électrodéposés: a)- nanocomposites PPy/AgNPs, b)- nanocomposites PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et c)- nanocomposites AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, sur *E. coli* et *S. aureus*.

Les résultats ont révélé que les trois types de nanocomposites présentaient une activité antibactérienne significative contre les deux souches bactériennes testées. Toutefois, des différences notables ont été observées en termes d'efficacité entre les nanocomposites. Les films PPy/AgNPs ont affiché la plus forte inhibition de croissance pour *E. coli* et *S. aureus*, en raison du puissant effet bactéricide des nanoparticules d'argent. Les nanocomposites PPy-TiO<sub>2</sub>NPs ont montré une efficacité relativement faible, tandis que les AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs ont offert un effet synergique modéré, combinant les propriétés antibactériennes élevées des nanoparticules d'argent avec les effets modérés du TiO<sub>2</sub>.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

### **IV.7 Conclusion**

Ce chapitre a exploré deux types de nanocomposites antibactériens : les films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs avec seulement des TiO<sub>2</sub>NPs incorporées dans la matrice de PPy et les films hybrides AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, qui combinent des nanoparticules d'argent (AgNPs) en surface et des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> intégrées dans le polypyrrole. Les AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs allient les effets antibactériens puissants des AgNPs à la stabilité fournie par le TiO<sub>2</sub>, tandis que les films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs présentent une activité antibactérienne plus modérée mais constante dans le temps. Les tests montrent que les films PPy/AgNPs offrent la plus haute efficacité contre les bactéries, suivis par le composite hybride AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs avec un effet antimicrobien synergique modéré, alors que les films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs offrent une alternative stable et économique avec une activité antibactérienne moindre. On peut donc considérer les films composites AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs comme une solution à la fois économique et relativement efficace pour des applications nécessitant des propriétés antibactériennes durables.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs

### Références

- [1] N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. Jouini, B. Nessark, M.M. Chehimi, Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine, *J. Electroanal. Chem.* 685 (2012) 21–27. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2012.08.020>.
- [2] H.E.E.Y. Sakhraoui, A. Madani, B. Nessark, Z. Mazouz, G. Attia, N. Fourati, C. Zerrouki, N. Maouche, A. Othmane, N. Yaakoubi, R. Kalfat, Design of L-Cysteine and Acrylic Acid Imprinted Polypyrrole Sensors for Picomolar Detection of Lead Ions in Simple and Real Media, *IEEE Sens. J.* 20 (2020) 4147–4155. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2961984>.
- [3] M. Lo, N. Ktari, D. Gningue-Sall, A. Madani, S.E. Aaron, J.J. Aaron, Z. Mekhalif, J. Delhalle, M.M. Chehimi, Polypyrrole: a reactive and functional conductive polymer for the selective electrochemical detection of heavy metals in water, *Emergent Mater.* 3 (2020) 815–839. <https://doi.org/10.1007/S42247-020-00119-9/METRICS>.
- [4] S. Cosnier, A. Karyakin, *Electropolymerization : concepts, materials and applications*, (2010) 280.
- [5] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879–889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9).
- [6] M. Pise, M. Muduli, A. Chatterjee, B.P. Kashyap, R.N. Singh, S.S. V. Tatiparti, Instantaneous-Progressive nucleation and growth of palladium during electrodeposition, *Results in Surfaces and Interfaces* 6 (2022) 100044. <https://doi.org/10.1016/J.RSURFI.2022.100044>.
- [7] N.A. Dzulkurnain, M. Mokhtar, J.I.A. Rashid, V.F. Knight, W.M.Z. Wan Yunus, K.K. Ong, N.A. Mohd Kasim, S.A. Mohd Noor, A Review on Impedimetric and Voltammetric Analysis Based on Polypyrrole Conducting Polymers for Electrochemical Sensing Applications, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 2728 13 (2021) 2728. <https://doi.org/10.3390/POLYM13162728>.
- [8] N. Maouche, B. Nessark, Cyclic Voltammetry and Impedance Spectroscopy Behavior Studies of Polyterthiophene Modified Electrode, *Int. J. Electrochem.* 2011 (2011) 670513. <https://doi.org/10.4061/2011/670513>.
- [9] C. Cui, G. Wu, H. Yang, S. She, J. Shen, B. Zhou, Z. Zhang, Synthesis, characterization and electrochemical impedance spectroscopy of VO<sub>x</sub>-NTs/PPy composites, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1807–1811. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2010.07.008>.
- [10] P.M. Nia, W.P. Meng, Y. Alias, Hydrogen peroxide sensor: Uniformly decorated silver nanoparticles on polypyrrole for wide detection range, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1565–1572. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.10.026>.
- [11] B. Bideau, J. Bras, S. Saini, C. Daneault, E. Loranger, Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite, *Mater. Sci. Eng. C* 69 (2016) 977–984. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.08.005>.
- [12] A. El Jaouhari, A. El Asbahani, M. Bouabdallaoui, Z. Aouzal, D. Filotás, E.A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, M. Bazzaoui, A. Albourine, D. Hartmann, Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole, *Synth. Met.* 226 (2017) 15–24. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2017.01.008>.
- [13] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283–293. <https://doi.org/10.1039/A807124A>.
- [14] S.M. Sayyah, S.S.A. El-Rehim, M.M. El-Deeb, Electropolymerization of pyrrole and



## **Chapitre IV : Etude des nanocomposites de PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et Ag NPs/ PPy-TiO<sub>2</sub>NPs**

- characterization of the obtained polymer films, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 1783–1792.  
<https://doi.org/10.1002/APP.12793>.
- [15] M. Mukherjee, S. De, Robust self cleaning polypyrrole-polysulfone blend hollow fiber membrane for biofouling mitigation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 3185–3198.  
<https://doi.org/10.1002/JCTB.5675>.
- [16] K.S. Khashan, G.M. Sulaiman, F.A. Abdulameer, S. Albukhaty, M.A. Ibrahim, T. Al-Muhimeed, A.A. Alobaid, Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by One-Step Laser Ablation in Liquid, *Appl. Sci.* 2021, Vol. 11, Page 4623 11 (2021) 4623.  
<https://doi.org/10.3390/APP11104623>.
- [17] S.A. Mahdy, W.H. Mohammed, H. Emad, H.A. Kareem, R. Shamel, S. Mahdi, The Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Babylon Univ. Appl. Sci.* (2017) 599.
- [18] C. Rathore, V.K. Yadav, A. Gacem, S.K. AbdelRahim, R.K. Verma, R.S. Chundawat, G. Gnanamoorthy, K.K. Yadav, N. Choudhary, D.K. Sahoo, A. Patel, Microbial synthesis of titanium dioxide nanoparticles and their importance in wastewater treatment and antimicrobial activities: a review, *Front. Microbiol.* 14 (2023) 1270245.  
<https://doi.org/10.3389/FMICB.2023.1270245/BIBTEX>.

*CONCLUSIONS  
GÉNÉRALES ET  
PERSPECTIVES*

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

### CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Cette thèse s'est concentrée sur le développement de films nanocomposites à base de polypyrrole (PPy) avec des propriétés électrochimiques et antibactériennes améliorées, répondant aux besoins d'applications qui requièrent une conductivité électrique élevée combinée à une efficacité antimicrobienne durable. Dans cette optique, deux approches distinctes ont été explorées : l'électrodéposition de nanoparticules d'argent (AgNPs) sur des films de PPy et l'incorporation de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>NPs) dans la matrice de PPy, chaque méthode apportant des bénéfices spécifiques en termes de performance et de stabilité des films obtenus.

Le premier volet de cette étude a consisté à optimiser la méthode d'électrodéposition à double impulsion pour le dépôt de nanoparticules d'argent sur la surface des films de PPy. Cette méthode s'est révélée particulièrement efficace, permettant un contrôle rigoureux de la taille et de la distribution des AgNPs sur le polypyrrole, deux facteurs essentiels pour garantir une activité antibactérienne homogène et efficace. Les paramètres clés, à savoir la concentration des ions Ag<sup>+</sup> dans l'électrolyte et la durée des impulsions de dépôt, ont été soigneusement optimisés. Il a été déterminé que des films synthétisés à une concentration en AgNO<sub>3</sub> de 10<sup>-3</sup> M et des durées d'impulsions de 0,1 s pour la première impulsion et de 1 s pour la seconde impulsion présentaient la meilleure homogénéité et une taille nanométrique idéale des AgNPs. Cette distribution contrôlée a permis aux films de montrer une conductivité électrique élevée et une efficacité antibactérienne remarquable, atteignant 100 % contre les bactéries gram-négatives *E. coli* et 99,99 % contre les bactéries gram-positives *S. aureus*. Ces performances positionnent ces films comme de solides candidats pour des applications dans les domaines médicaux, textiles et de revêtement, où des propriétés antimicrobiennes et conductrices fiables et instantanées sont requises.

Le deuxième volet de cette recherche a porté sur l'évaluation de deux autres configurations de nanocomposites : le nanocomposite PPy-TiO<sub>2</sub>NPs et le nanocomposite hybride AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs. Dans le premier type, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>NPs sont directement incorporées dans la matrice de PPy. Cette incorporation des TiO<sub>2</sub>NPs a été choisie non seulement en raison de leur coût inférieur comparé aux AgNPs, mais aussi parce que cette méthode permet une intégration dans la structure du film, réduisant les risques de dégradation des propriétés antibactériennes au fil du temps. Contrairement aux AgNPs déposées en

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

surface, les TiO<sub>2</sub>NPs restent stables dans la matrice de PPy, ce qui devrait limiter la perte de particules et maintenir une activité antibactérienne plus constante.

Le nanocomposite hybride AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs, quant à lui, combine la présence de TiO<sub>2</sub>NPs intégrées au PPy avec un dépôt de AgNPs en surface. Cette combinaison permet de tirer parti des effets antibactériens des AgNPs, bien qu'à un niveau moindre comparé aux films contenant uniquement des AgNPs, tout en bénéficiant de la stabilité conférée par les TiO<sub>2</sub>NPs. Les résultats de cette étude montrent que bien que les trois types de films présentent une activité antibactérienne contre les souches bactériennes testées, des différences notables existent en termes d'efficacité. Les films PPy/AgNPs offrent l'activité antibactérienne la plus élevée grâce à l'effet bactéricide intense des AgNPs, tandis que les films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs présentent une activité plus modérée. Le composite hybride AgNPs/PPy-TiO<sub>2</sub>NPs se situe entre les deux, avec un effet synergique modéré des deux types de nanoparticules.

En résumé, cette thèse démontre que les films de polypyrrole nano-composés par électrodéposition d'AgNPs ou par incorporation de TiO<sub>2</sub>NPs présentent des avantages distincts et complémentaires en termes d'activité antibactérienne, de stabilité, de coût et de potentiel d'application. Les films AgNPs/PPy offrent une efficacité antimicrobienne maximale, tandis que les films PPy-TiO<sub>2</sub>NPs apportent une option économique et stable pour des applications où une activité antibactérienne durable est prioritaire. Ces résultats ouvrent la voie au développement de films nanocomposites multifonctionnels et polyvalents, adaptés aux secteurs nécessitant des solutions durables, telles que les dispositifs médicaux, les textiles et les revêtements antibactériens, répondant aux exigences de performance tout en tenant compte des contraintes économiques.

## **CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES**

### **PERSPECTIVES**

L'ajout de TiO<sub>2</sub>NPs sous irradiation UV dans les nanocomposites AgNPs/PPy pour augmenter leur efficacité antibactérienne, en exploitant la synergie entre les potentiels bactéricides de l'argent et l'effet photocatalytique des TiO<sub>2</sub>NPs.

## Résumé

Pour lutter contre les infections bactériennes, en particulier dans les environnements médicaux où la prévention des infections est essentielle, cette thèse se concentre sur la synthèse et l'évaluation des propriétés antibactériennes des nanocomposites à base de polypyrrole (PPy) greffés avec des nanoparticules d'argent (AgNPs) et incorporés avec du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>NPs). Cette thèse s'articule autour de deux aspects. Premièrement, présenter une méthode rapide pour l'électrodéposition doublement pulsée de nanoparticules d'argent sur des films minces de polypyrrole, afin d'améliorer la conductivité électrique et l'activité antibactérienne pour des applications biomédicales. L'électrodéposition et le comportement électrochimique des précipités ont été étudiés à l'aide de la chronoampérométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le MEB et le DRX ont été utilisés pour caractériser les propriétés morphologiques et microstructurelles des précipités. Les performances antibactériennes des précipités ont été testées contre les bactéries Escherichia coli et Staphylococcus aureus. De plus, les nanoparticules d'Ag sur la surface du PPy ont montré la conductivité électrique la plus élevée et la plus grande efficacité de destruction pour les deux types de bactéries (100% contre E.coli et 99,99% contre S.aureus). La deuxième partie de la thèse a abordé un problème potentiel de maintien d'une activité antibactérienne élevée et durable, étant donné que les AgNPs peuvent se séparer du polypyrrole sous différentes pressions. Pour résoudre ce problème, nous avons exploré l'incorporation de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>NPs dans le film, qui, malgré leur efficacité bactéricide plus faible, peuvent fournir une activité antibactérienne durable et rentable même lorsque les AgNPs sont perdues.

**Mots-clés :** Nanoparticules d'Ag, Nanocomposites, Polypyrrole, Electrodéposition pulsée, Film mince, Effet antibactérien.

## Abstract

To combat bacterial infections, particularly in medical environments where infection prevention is essential, this thesis focuses on the synthesis and evaluation of the antibacterial properties of polypyrrole (PPy)-based nanocomposites grafted with silver nanoparticles (AgNPs) and incorporated with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>NPs). This thesis focuses on two aspects. Firstly, to present a rapid method for the double-pulsed electrodeposition of silver nanoparticles on polypyrrole thin films, in order to improve electrical conductivity and antibacterial activity for biomedical applications. The electrodeposition and electrochemical behavior of the precipitates were studied using chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. SEM and XRD were used to characterize the morphological and microstructural properties of the precipitates. The antibacterial performance of the precipitates was tested against Escherichia coli and Staphylococcus aureus bacteria. In addition, Ag nanoparticles on the PPy surface showed the highest electrical conductivity and killing efficiency for both types of bacteria (100% against E.coli and 99.99% against S.aureus). The second part of the thesis addressed a potential problem in maintaining high and long-lasting antibacterial activity, given that AgNPs can separate from polypyrrole under different pressures. To address this issue, we explored the incorporation of TiO<sub>2</sub>NPs nanoparticles into the film, which, despite their lower bactericidal efficacy, can provide long-lasting and cost-effective antibacterial activity even when AgNPs are lost.

**Keywords:** Ag nanoparticles, nanocomposites, Polypyrrole, Pulse electrodeposition, thin film, Anti-bacterial effect.

## المخلص

لمكافحة الالتهابات البكتيرية، لا سيما في البيئات الطبية حيث الوقاية من العدوى أمر ضروري، تركّز هذه الأطروحة على تخليق وتقييم الخواص المضادة للبكتيريا للمركبات النانوية المستندة إلى بولي بيرول (PPy) المطعمة بجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) والمدمجة مع ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>NPs). وتتمحور هذه الأطروحة حول جانبين. أولاً، تقديم طريقة سريعة للترسيب الكهربائي النبضي المزوج لجسيمات الفضة النانوية على الأغشية الرقيقة من البوليبيرول، لتحسين التوصيل الكهربائي والنشاط المضاد للبكتيريا للتطبيقات الطبية الحيوية. تمت دراسة الترسيب الكهربائي والسلوك الكهروكيميائي للرواسب باستخدام قياس شدة التيار الزمني ومطيافية المعاوقة الكهروكيميائية. تم استخدام SEM و XRD لتوصيف الخصائص المورفولوجية والمجهريّة للرواسب. تم اختبار الأداء المضاد للبكتيريا للرواسب ضد بكتيريا الإشريكية القولونية والمكورات العنقودية الذهبية. علاوة على ذلك، أظهرت جسيمات Ag النانوية الموجودة على سطح PPy أعلى موصلية كهربائية وكفاءة قتل لكلا النوعين من البكتيريا (100% ضد الإشريكية القولونية و99.99% ضد بكتيريا المكورة العنقودية).

تناول الجزء الثاني من الأطروحة مشكلة محتملة تتمثل في الحفاظ على نشاط مضاد للجراثيم عالي وطويل الأمد، نظراً لأن AgNPs يمكن أن يفصل عن متعدد البيروول تحت ضغوط مختلفة. لمعالجة هذه المشكلة، استكشفنا دمج الجسيمات النانوية TiO<sub>2</sub>NPs في الفيلم، والتي، على الرغم من انخفاض كفاءتها في قتل الجراثيم، يمكن أن توفر نشاطاً مضاداً للبكتيريا طويل الأمد وفعالاً من حيث التكلفة حتى عند فقدان AgNPs.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية، المركبات النانوية، البوليبيرول، الترسيب الكهربائي النبضي، الأغشية الرقيقة، التأثير المضاد للبكتيريا.