



Étude des propriétés chimique et morphologique de composites hybrides de type (co)polymère plasma / métal

Agapy Mansour

► To cite this version:

Agapy Mansour. Étude des propriétés chimique et morphologique de composites hybrides de type (co)polymère plasma / métal. Polymères. Le Mans Université, 2019. Français. NNT: 2019LEMA1002 . tel-02511671

HAL Id: tel-02511671

<https://theses.hal.science/tel-02511671>

Submitted on 19 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE UBL-ED 3M
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

Agapy MANSOUR

**Étude des propriétés chimique et morphologique de composites
hybrides de type (co)polymère plasma / métal**

Thèse présentée et soutenue à Le Mans Université, le 18/01/2019

Unité de recherche : UMR 6283

Thèse N° : 2019LEMA1002

Rapporteurs avant soutenance :

Jean-François Coulon Enseignant-Chercheur - Ecam - Rennes
David Duday Chercheur - Luxembourg Institute of Science and Technology - Belvaux (Luxembourg)

Composition du Jury :

Examinateurs : Abdelhadi Kassiba	PRU - Le Mans Université
Jean-François Tassin	PRU - Le Mans Université
Dir. de thèse : Dominique Debarnot	MCF HDR - Le Mans Université
Co-dir. de thèse : Fabienne Poncin-Epaillard	DR CNRS - Le Mans Université

Invités

Florence Bally-Le Gall MCF - IS2M - Université de Haute-Alsace
Tiphaine Mérian MCF - ENIT - Tarbes

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'équipe Polymères Colloïdes Interfaces (PCI) de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) sous la direction de Dominique Debarnot et Fabienne Poncin-Epaillard. Je tiens à les remercier pour leurs confiances, leurs conseils aussi bien pour l'enseignement que pour la recherche et leurs disponibilités tout au long de mes travaux.

Je remercie Messieurs Taco Nicolai et Benyahia Lazhar, successivement directeurs de l'équipe PCI, pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse au sein du laboratoire. Je remercie de plus Jean-François Tassin pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à David Duday (chercheur à Luxembourg Institute of Science and Technology), ainsi qu'à Monsieur Jean-François Coulon (Enseignant-chercheur à Ecam, Rennes), pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leur lecture approfondie de ce manuscrit et leurs remarques constructives m'ont permis d'ajouter des corrections pertinentes à ce travail.

J'associe à ces remerciements les examinateurs de cette thèse Abdelhadi Kassiba et Jean-François Tassin pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier Florence Bally-Le Gall et Tiphaine Mérian pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et leurs remarques utiles et constructives.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce travail de thèse en particulier Mathieu Edely, Anthony Rousseau, Frédéric Amiard et Frederick Niepceron. Un grand merci à tous les techniciens du laboratoire, et plus particulièrement à Cyrille Dechancé, qui m'a aidé et conseillé pour la conception et la réalisation des montages expérimentaux plasma et l'application de gaz d'ammoniac.

Remerciements

Tous mes remerciements à Sandie Pioge et Sandrine Coste pour leurs aides précieuses et les critiques pertinentes dans le domaine de l'enseignement. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance.

Je remercie également tout l'équipe PCI, notamment tous mes collègues et ex-collègues de bureau : Hien, Marisol, Karima, David, Ronny, Samir et Andrii.

J'exprime ici toute ma sympathie aux membres du pôle doctoral du Mans, de l'école doctorale et du secrétariat du IMMM, et plus particulièrement Julie Martinet, Virginie Foger, Martin Geoffroy, Jizhen Gao, Christiane Berne, Brigitte Chevet et Danielle Choplin, pour leurs disponibilités et leur bonne humeur.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis qui, avec cette question récurrente, « quand-est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci à ma mère, mon père et mes frères qui ont toujours cru en moi en étant toujours à côté de moi. Ils m'ont toujours poussé et encouragé dans les moments de doute. Leur soutien et leur présence sont un immense capital qui me guide sur le bon chemin. Mon fiancé Michel qui est très loin de la chimie mais très proche de mon cœur. Il est et a toujours été d'un énorme soutien. Qu'ils sachent que je les aime profondément et j'espère toujours être à la hauteur de leur confiance.

Mon cœur va également à tous ceux que je n'ai pas cités ici.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien financier par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

*«Quoi qu'il arrive, crois en la vie, crois en demain,
crois en ce que tu fais, mais surtout, crois en TOI»*

Liste des abréviations

AAl	Alcool allylique
AFM	Microscopie à Force atomique
ANI	Aniline
Ar	Argon
CW	Continuous wave-Plasma en mode Continu
D.C	Duty Cycle
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
f	Fréquence
FWHM	Largeur à Mi-hauteur (XPS)
HDFD	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-HeptaDecaFluoro-1-décène
I ₂	Diode
IR-TF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
NaBH ₄	Borohydrure de sodium
NH ₃	Ammoniac
NPs	Nanoparticules
pA	Pression du monomère noté A
pB	Pression du monomère noté B
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
P	Puissance

Liste des abréviations

p	Pression
PM	Plasma en mode Pulsé
P _m	Puissance moyenne
PP	Polypropylène
pp-	Polymère plasma
pp-AAI/Ag/NaBH ₄	Imprégnation et réduction en deux étapes
pp-AAI/(Ag+NaBH ₄)	Imprégnation et réduction en une seule étape
p- -co-	Copolymère plasma
pT	Pression totale
PVD	Pulvérisation cathodique
Rq	Rugosité moyenne quadratique (AFM)
RF	Radiofréquence
SAED	Diffraction d'aire sélectionnée des électrons
θ _{H2O}	Angle de contact d'eau
t	Temps de dépôt
t _{on}	Temps de décharge plasma
t _{off}	Temps de post-décharge plasma
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I.1 Introduction	4
I.2 Techniques d'élaboration des matériaux composites de type polymère/métal	4
I.2.1 Définition des matériaux composites	4
I.2.2 Élaboration des matériaux composites de type polymère/métal en phase liquide	4
I.2.3 Élaboration des matériaux composites de type polymère/métal en phase vapeur	7
I.2.4 Élaboration des matériaux composites de type polymère/métal par combinaison phase vapeur/phase liquide	13
I.3 Structure chimique et morphologique des matériaux composites de type polymère plasma/métal	15
I.3.1 Techniques de caractérisation des matériaux composites polymères plasma/métal.	15
I.3.2 Paramètres influençant la structure chimique et morphologique des matériaux composites polymères plasma/métal.....	17
I.3.2.1 Plasma en mode continu : Puissance de décharge.....	18
I.3.2.2 Le mode pulsé : Puissance moyenne (P_{moy}), Duty cycle (D.C.), temps de décharge et de post décharge plasma (t_{on} et t_{off})	19
I.3.2.3 Autres paramètres	20
I.4 Applications des matériaux composites de type polymère/métal	22
I.4.1 Application antibactérienne	22
I.4.2 Application à la détection de gaz.....	23
Références bibliographiques.....	26
Chapitre II : Partie expérimentale	45
II.1 Introduction	45
II.2 Synthèse des matériaux composites polymère/métal	45
II.2.1 Synthèse des polymères par voie plasma	45
II.2.1.1 Description du réacteur et définition des paramètres plasma en mode pulsé....	45
II.2.1.2 Les substrats et les précurseurs utilisés	48
II.2.2 Formation des matériaux composites par addition <i>ex-situ</i> des ions métalliques	50
II.3 Caractérisation des matériaux composites (co)polymère plasma/métal	51

II.3.1 Mesures des angles de contact	51
II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à transmission et à réflexion.....	52
II.3.3 Spectroscopie d'absorption Ultraviolet-Visible	54
II.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	55
II.3.5 Microscopie à Force Atomique (AFM)	57
II.3.6 Microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction d'aire sélectionnée des électrons (SAED)	59
II.3.7 Dopage et caractérisation des couches sensibles sous ammoniac	61
 Chapitre III : Distribution of metal nanoparticles in a plasma polymer matrix according to the structure of the polymer and the nature of the metal	66
III.1 Introduction.....	66
III.2 Experimental	68
III.3 Results and discussion.....	73
III.3.1 Influence of impregnation and reduction steps.....	73
III.3.2 Influence of the plasma parameters on the metal particles incorporation	79
III.3.3 Influence of the nature of the metal on the final polymer/metal composite	84
III.4 Conclusions.....	88
References.....	89
 Chapitre IV : Silver nanoparticles affinity and distribution within different plasma polymers	95
IV.1 Introduction	96
IV.2 Experimental.....	97
IV.3 Results and discussion	100
IV.3.1 Silver chemical affinity towards plasma polymers.....	100
IV.3.2 Repartition and size distribution of silver nanoparticles	109
IV.3.3 Gas sensing properties	113
IV.4 Conclusions	115
References	115

Chapitre V : Study of the formation of plasma copolymers/AgNPs hybrid nanocomposites	125
V.1 Introduction.....	125
V.2 Chemical and morphological structure of pp-AAI-co-ANI/AgNPs nanocomposites .	125
V.3 Chemical and morphological structure of pp-AAI-co-HDFD/AgNPs nanocomposites	135
V.4 Conclusions.....	139
References.....	139
 Conclusion générale	142
Annexe 1	145
Annexe 2	146
Annexe 3	148

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, un grand intérêt est porté sur les nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice diélectrique en raison de leurs propriétés optique, électrique, magnétique ou biologique offrant une variété de nouvelles applications. Différentes méthodes d'élaboration des matériaux composites polymère/métal ont été rapportées dans littérature. On distingue ainsi les méthodes en phase liquide, en phase vapeur ou la combinaison des deux. Dans ce travail de thèse, la dernière méthode a été utilisée pour la synthèse des composites hybrides où la matrice polymère a été élaborée par voie plasma puis les nanoparticules métalliques ont été incorporées en solution aqueuse. La polymérisation plasma a l'avantage d'être relativement rapide, simple et facilement contrôlable en termes d'épaisseur et de structure chimique. Elle permet, de plus, la synthèse d'un large éventail de polymères tout en s'affranchissant de l'utilisation de produits et de solvants chimiques. Quant à la voie liquide, elle fait appel à différents sels métalliques accessibles commercialement. Par ailleurs, peu d'études portent sur la structure chimique et morphologique de ces matériaux hybrides, ainsi que sur les différents paramètres pouvant influencer leur organisation finale tels que la structure chimique (nature des groupements chimiques, réticulation) et morphologique du polymère, et la nature des particules métalliques. En outre, nous souhaitons étudier des matériaux plus complexes que sont les composites hybrides de type copolymère plasma/métal, peu décrits dans la littérature. Ainsi, ce travail de thèse se focalise sur l'élaboration et la caractérisation chimique et morphologique des matériaux composites de type (co)polymère plasma/métal.

L'application de ces matériaux composites à la détection de gaz (NH_3) est aussi abordée pour le composite polyaniline plasma/argent. Dans des travaux précédents, nous avons étudié la sensibilité à l'ammoniac de la polyaniline élaborée par plasma selon notamment sa structure chimique et morphologique ou son dopage. Dans la continuité de ces travaux, nous allons

Introduction générale

étudier ici l'influence de l'ajout de particules métalliques dans le polymère sur ses propriétés de détection de gaz.

Ce travail de thèse est divisé en cinq chapitres :

-Le chapitre I : Étude bibliographique, est consacré à une présentation générale des différentes méthodes d'élaboration des matériaux composites de type polymère/métal soit en phase liquide et/ou en phase vapeur. Les différents paramètres qui peuvent influencer leur structure chimique et morphologique sont également abordés. Enfin, nous allons montrer l'intérêt de ces matériaux composites dans différents domaines d'applications tels que les propriétés antibactériennes et la détection de gaz toxique.

-Le chapitre II : Matériel et Méthodes, est composé de deux parties. La première partie est consacrée à une description détaillée du processus de synthèse des matériaux composites de type polymère plasma/métal. Dans la deuxième partie, les différentes méthodes physico-chimiques permettant la caractérisation des matériaux composites hybrides, ainsi que le système de détection de gaz toxique sont présentés en détail.

- Les chapitres III, IV, et V présentent l'ensemble des résultats obtenus amenant à mieux comprendre la formation des matériaux composites. Les chapitres III et IV sont présentés sous la forme de publications. Dans la première partie du chapitre III, nous étudions les différentes conditions chimiques ainsi que les différentes conditions plasma, qui ont une forte influence sur la quantité et la distribution des particules métalliques insérées dans le polymère. Nous étudions également l'influence de la nature du métal dans la deuxième partie de ce chapitre. Quant au chapitre IV, l'influence de la nature du polymère plasma (oxygéné, aminé, ou fluoré) vis-à-vis du métal est abordée dans un premier temps. Différents mécanismes d'interaction polymère plasma/particules métalliques sont proposés. Dans un second temps, nous montrons l'effet de la présence des particules métalliques dans la matrice polymère

Introduction générale

aminé (polyaniline) pour la détection de gaz d'ammoniac. Enfin, dans le dernier chapitre de résultats, nous étudions des matériaux composites plus complexes de type copolymère plasma/métal. Dans ce chapitre là, nous discutons l'influence des mélanges des monomères sur l'affinité et la distribution des particules métalliques.

Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, est finalement développée en fin de manuscrit.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Dans cette partie bibliographique, nous traiterons tout d'abord des différentes techniques d'élaboration des matériaux composites, et plus particulièrement des matériaux composites de type polymère /métal. Les différentes techniques de caractérisation de ces derniers ainsi que les différents paramètres qui peuvent influencer leur structure chimique et morphologique seront présentés. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux diverses applications de ces matériaux, et en particulier, dans le domaine antibactérien et de détection de gaz toxique tel que l'ammoniac.

I.2 Techniques d'élaboration des matériaux composites de type polymère / métal

I.2.1 Définition des matériaux composites

Par définition, un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément. On distingue des composites à matrice polymère, céramique, ou métallique, où les particules dispersées au sein de la matrice peuvent aussi être minérales et notamment métalliques, ou organiques et prendre différentes géométries (sphères, cubes, fibres, plaquettes...) aux propriétés physiques et chimiques très diverses.

I.2.2 Élaboration des matériaux composites de type polymère/métal en phase liquide

De nombreuses méthodes d'élaboration chimiques et électrochimiques des matériaux composites polymère/métal ont été décrites dans la littérature. De manière générale, la génération de nanoparticules (NPs) métalliques dans un polymère peut se réaliser selon deux

Etude bibliographique

approches : *ex-situ* et *in-situ*, comme illustré sur la Figure 1¹⁻⁷. Dans l'approche *ex-situ*, les nanoparticules sont d'abord synthétisées, puis soit dispersées dans une matrice polymère soit mélangées à un monomère, étape suivie de la polymérisation. Dans l'approche *in-situ*, le polymère est mélangé à un précurseur métallique suivi par différents traitements physiques tels que la thermolyse, la photolyse, la radiolyse, etc. ou par de la réduction chimique, afin de générer les nanoparticules métalliques au sein du polymère. Le précurseur métallique peut aussi être mélangé à une solution du monomère, aboutissant au final à la fois à la formation du polymère et des particules métalliques.

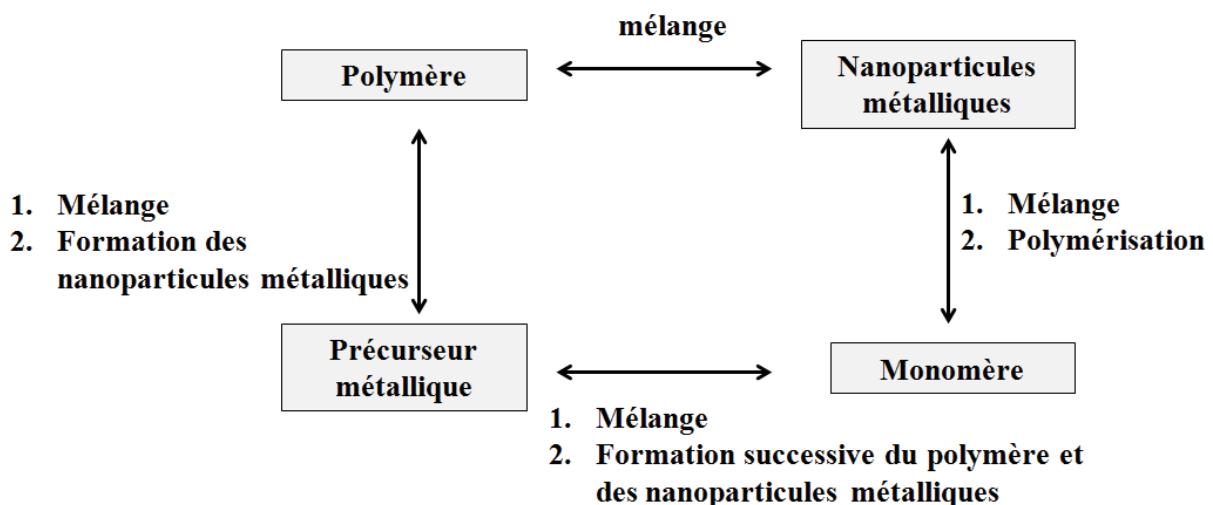


Figure 1. Les principales voies de synthèse de nanoparticules métalliques dans des matrices polymère^{1,2}.

La possibilité que le polymère agisse simultanément comme agent réducteur pour l'ion métallique et comme stabilisant pour les nanoparticules formées a été aussi rapportée dans la littérature. Ce concept a été démontré il y a plusieurs années par la génération de NPsAg, NPsAu et NPsPd dans des films polymères tel que l'alcool polyvinyle qui agit simultanément comme agent réducteur et stabilisant⁸⁻¹⁰. De même, des NPsAg de taille 32±6 nm ont été obtenues en utilisant le polyéthylène glycol comme agent réducteur et stabilisant, réduction complétée par NaBH₄ considéré comme étant un réducteur fort conduisant à la

Etude bibliographique

formation monodisperse de nanoparticules métalliques de petite taille¹¹. Différents paramètres ont été ajustés tels que la concentration en AgNO₃ et le rapport AgNO₃/NaBH₄.

Les polymères conjugués sont aussi utilisés en tant que matrice et agent réducteur des ions métalliques. Le transfert d'électrons du polymère conjugué aux ions métalliques entraîne également l'oxydation du polymère. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conjugués qui peut réduire spontanément les ions Ag⁺, Au³⁺, Pd²⁺ et Pt²⁺ pour former des métaux à valence zéro¹²⁻¹⁵. La réduction des ions métalliques est principalement déterminée par l'état redox de la PANI (leucoéméraldine, émeraldine, ou pernigraniline), et la concentration en sel métallique. Cependant, les ions métalliques tels que Cu²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺, avec un potentiel standard inférieur à celui de la PANI, ne peuvent pas être réduits spontanément. Un traitement supplémentaire est donc nécessaire pour réduire ces ions métalliques. Le polypyrrole (PPy), le poly(phénylène vinylène) (PPV), le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT), et plusieurs autres PC ont également démontré leur capacité à réduire chimiquement les ions métalliques nobles en métaux à valence zéro¹⁶⁻¹⁸. Le mélange des copolymères PANI-PPy préparés à partir de différents ratios [ANI/Py] avec une solution de sel d'or, donne formation à des nanostructures d'Au de différentes tailles et morphologies. Des nanostructures sphériques d'Au (50-100 nm) ont été produites avec [ANI/Py] = 9:1 et 3:1, tandis qu'avec un ratio équimolaire, des formes hexagonales ont été obtenues¹⁹.

Un autre aspect de la synthèse de nanocomposites polymère/métal concerne la polymérisation de monomères par oxydation par les sels métalliques (HAuCl₄, Au (ClO₄)₄⁻, Pd(O₂CCH₃)₂, etc.)²⁰⁻²³. Par exemple, l'utilisation de HAuCl₄ comme agent oxydant pour la polymérisation du pyrrole entraîne la formation simultanée de très fines NPsAu dans le nanocomposite polymère/métal²⁴. Des nanocomposites PANI/Au et PEDOT/Au sont aussi obtenus par la polymérisation de l'aniline et du 3,4-éthylène-dioxythiophène par HAuCl₄^{25, 26}. Il a aussi été montré que la variation de la concentration et du rapport molaire entre l'aniline et l'AuCl₃,

Etude bibliographique

aboutit à une série de nanocomposites PANI/Au présentant un large éventail de morphologies allant des nanosphères, nanotubes aux nanofeUILlets²⁷. La polymérisation de 3,5-diméthylaniline en utilisant l'acétate de Pd comme oxydant conduit à un matériau composite polymère/métal, dont les NPsPd de taille environ 2 nm sont uniformément réparties dans la matrice polymère²³. La polymérisation rédox du pyrrole par [Pd(NH₃)₄, Cl₂] produit des matériaux nanocomposites composés de NPsPd à l'état métallique hautement dispersées²⁸.

Une autre technique d'élaboration en solution concerne le dépôt d'un métal dans une matrice polymère par voie électrochimique qui est une réaction d'oxydoréduction déclenchée par une source de courant. Elle conduit à la réduction des espèces dissoutes (Mⁿ⁺) en atomes métalliques (M°) et à l'incorporation de ces atomes dans le polymère préalablement déposé sur l'électrode²⁹. Plusieurs paramètres influencent la réaction de dépôt électrolytique tels que : la densité de courant imposé à la cathode, la température d'électrolyse, la nature du métal à déposer, etc. Cioffi, N. *et al.* ont élaboré des films nanocomposites polypyrole/palladium par électrodépôt, où les nanoparticules métalliques de diamètre moyen 5 nm sont distribuées de façon homogène dans la matrice polymère³⁰. De même, des nanoparticules de Pt, Ni, Cu et CdS incorporées à l'intérieur des films conducteurs tels que le PEDOT, et le polythiophène ont été obtenues avec succès par la méthode d'électrodépôt^{31, 32}.

I.2.3 Élaboration des matériaux composites de type polymère/métal en phase vapeur

La littérature rapporte différentes techniques d'élaboration de ces composites hybrides en phase vapeur, à savoir :

- la co-évaporation du métal et du polymère,
- la co-pulvérisation du métal et du polymère,
- la polymérisation plasma de précurseurs organométalliques,
- l'évaporation et la polymérisation plasma simultanées ou séparées,

Etude bibliographique

- la pulvérisation et la polymérisation plasma simultanées ou séparées.

La co-évaporation ou la co-pulvérisation d'un métal et d'un composé organique ont été souvent rapportées dans la littérature pour produire des matériaux composites polymères contenant des NPs métalliques. En exploitant ces méthodologies, plusieurs types de nanocomposites polymère/métal ont été produits avec des propriétés intéressantes.

La première méthodologie consiste à réaliser sous vide des films nanocomposites dans une chambre d'évaporation composée de deux sources d'évaporation distinctes pour le polymère et pour le métal à différentes températures d'évaporation. Prenons l'exemple de l'évaporation simultanée du téflon et du nickel qui produit des nanoparticules de nickel de taille d'environ 3 à 10 nm réparties de manière homogène dans le téflon³³. Plusieurs autres types de nanocomposites à base de téflon ont été aussi produits avec des NPs de Fe-Ni-Co^{34, 35}, Ag³⁶, Au, Cu et leurs alliages³⁷⁻⁴¹ à partir de la co-évaporation du téflon et de ces différents métaux ou alliages.

La deuxième méthodologie de co-dépôt est la co-pulvérisation d'une cible polymère couverte du métal ou bien de deux cibles indépendantes, qui par application d'un courant continu ou alternatif, en présence ou non d'un plasma de gaz rare tel que Ar conduit au dépôt de matériaux nanocomposites de type polymère/métal. Ainsi, des NPsAg, Pt, Au et Cu ont été incorporées dans des polymères tels que le polyéthylène téréphthalate (PET) ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) par cette méthodologie⁴²⁻⁴⁶.

Concernant les trois autres techniques d'élaboration mettant en jeu la polymérisation plasma, il faut dans un premier temps définir le plasma et notamment la polymérisation par voie plasma.

- Le plasma :

Etude bibliographique

Le terme «plasma» a été utilisé la première fois en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir⁴⁷ pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre. Le plasma est le quatrième état de la matière après le solide, le liquide et le gaz. Il représente près de 99% de la matière dans l'univers. On rencontre des plasmas naturels tels que les aurores boréales, les étoiles, les éclairs, mais le plasma peut aussi être généré artificiellement en laboratoire et en industrie. Il existe différentes catégories de plasmas : les plasmas chauds et les plasmas froids. Nous nous intéressons particulièrement aux plasmas froids à basse pression (hors équilibre thermodynamique) créés par décharge électrique dans un gaz. Cette catégorie est caractérisée par une température des ions et des espèces neutres proche de la température ambiante, bien inférieure à celle des électrons ($\sim 10^4$ - 10^5 K), une énergie électronique de l'ordre de 1 à 10 eV, une densité électronique comprise entre 10^8 et 10^{14} cm⁻³ et un degré d'ionisation inférieur à 10^{-4} mais pouvant varier de 10^{-7} à 10^{-3} ⁴⁸. Le plasma est généralement initié en soumettant un gaz à un courant continu ou alternatif variant de quelques kHz (basses fréquences, BF)⁴⁹ jusqu'à des valeurs supérieures à 2,56 GHz (microondes)⁵⁰ en passant par les radiofréquences (RF : 13,56 MHz, largement utilisée)^{48, 51}.

-La polymérisation plasma :

La PECVD (Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma) et notamment la polymérisation plasma est classiquement décrite par trois étapes principales : l'amorçage qui consiste en l'ionisation/excitation des molécules monomères suite aux collisions avec les électrons accélérés par la décharge. Ces collisions entraînent la formation de radicaux libres, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'espèces excitées, de photons, d'atomes et de fragments de molécules (Figure 2). Puis, la propagation de la réaction aboutit à la formation de chaînes polymères dans la phase gazeuse et à la surface du substrat, par recombinaison des radicaux libres dont la taille est variable. Enfin, l'étape de terminaison suit

Etude bibliographique

des processus similaires à la propagation, et se finalise lorsque la décharge plasma est arrêtée en aboutissant à un produit final chimiquement stable, le film polymère.

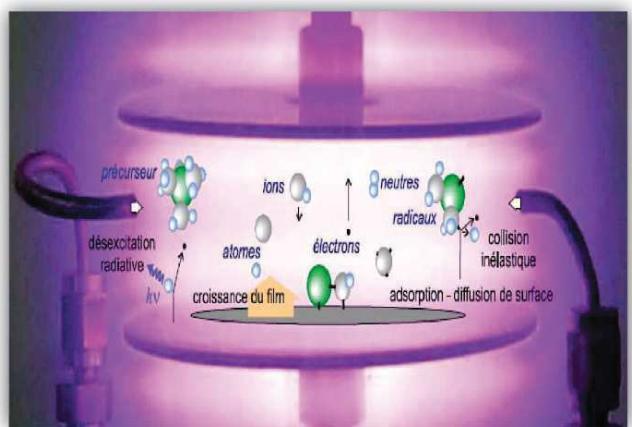


Figure 2. Schéma des différentes espèces existant dans un plasma⁵².

Contrairement aux polymérisations conventionnelles, le précurseur de la phase plasma appelé monomère peut ne pas contenir de fonctions polymérisables comme une double liaison. Toute molécule organique ou inorganique est un monomère potentiel pour la polymérisation plasma. Ces films possèdent une structure moléculaire différente des polymères synthétisés par voie conventionnelle. Comme montré sur la Figure 3, un polymère «conventionnel» est constitué d'une unité monomère qui se répète une multitude de fois. Par contre, un polymère plasma dont le monomère a subi des fragmentations et des réarrangements d'une partie ou de la totalité des atomes ne contient que très peu d'unités de monomères répétitives. Ainsi, la structure du polymère plasma a peu de relation directe avec le monomère utilisé, avec la possibilité de création de nouvelles espèces.

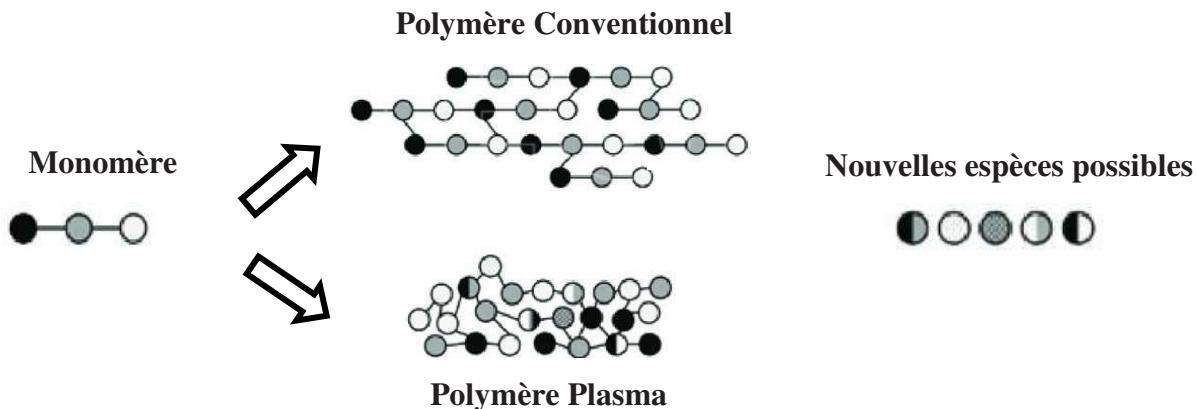


Figure 3. Comparaison schématique d'un polymère conventionnel et d'un polymère plasma à partir du même précurseur^{53, 54}.

Outre la polymérisation plasma, le plasma peut aussi être employé pour la dégradation ou l'activation de la surface. L'activation de la surface peut être obtenue par exposition de l'échantillon à un plasma non réactif chimiquement. Cela induit la génération de sites actifs (radicaux) sur le substrat sous l'action des différentes espèces de la décharge. Les gaz principalement utilisés sont l'argon (Ar)^{55, 56} et l'hélium (He)^{57, 58}. Une fois la surface activée, ces radicaux créés peuvent se lier à ceux générés dans la phase plasma du monomère (hydrogéné, aminé, fluoré, etc.) dès que ce dernier est introduit dans l'enceinte, apportant ainsi une meilleure adhésion polymère plasma-substrat.

La polymérisation plasma permet elle-même d'obtenir des matériaux composites. Ainsi, la polymérisation plasma de précurseurs organométalliques (vinylferrocène⁵⁹, pentacarbonyle de fer^{60, 61}, tetra-methyl-germanium^{62, 63}, tétraméthyl étain^{64, 65} etc.) permet la formation de particules métalliques au sein d'un film polymère. Par exemple, Chen *et al.* ont montré que la polymérisation plasma à partir du tétraméthyl étain aboutit en majorité à la formation de particules métalliques d'étain de forme sphérique uniformément distribué au sein du film, et dont le diamètre moyen est de 20 à 30 nm (Figure 4).

Etude bibliographique

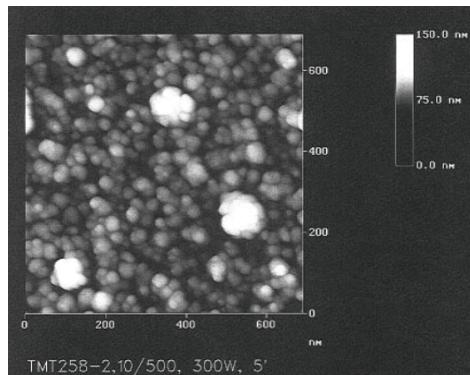


Figure 4. Image AFM de la microstructure du film polymère plasma du tétraméthyl étain⁶⁴.

La combinaison simultanée de la polymérisation plasma PECVD et l'évaporation des métaux a été aussi rapportée dans la littérature, durant laquelle la polymérisation et l'évaporation peuvent avoir lieu en même temps ou séparément⁶⁶⁻⁷⁰. La combinaison simultanée de la polymérisation plasma du monomère tétrafluorométhane (CF_4) et l'évaporation d'une cible d'or, conduit à la formation de particules d'or de diamètre 13 à 36 nm incorporés dans le polymère plasma. Des nanoparticules de palladium ou d'or de diamètre moyen compris entre 1,4 et 5 nm ont été introduites dans une matrice polymère amorphe à partir de la polymérisation plasma du vinyltriméthylsilane et de l'évaporation simultanée d'une cible de Pd ou d'Au, respectivement. Différents facteurs peuvent avoir une influence sur la taille des particules métalliques tels que : la température d'évaporation, la pression de la chambre, etc. Des techniques de dépôt par PECVD (Figure 5(a)) et par pulvérisation PVD (Figure 5(b)) peuvent aussi être associées pour élaborer des matériaux composites hybrides. Ceci permet à partir du même plasma de dissocier le précurseur pour la réaction CVD et de pulvériser la cible pour créer le flux de vapeur métallique (Figure 5(c)). Un grand nombre de travaux utilisant d'une façon simultanée la technique PECVD/PVD a été rapporté dans la littérature. Des films de carbone hydrogéné amorphe contenant des particules métalliques ont été obtenus par la pulvérisation d'une cible métallique (de cuivre⁷¹, de nickel⁷², de chrome⁷³, d'or⁷⁴,

Etude bibliographique

d'aluminium⁷⁵ etc.) en présence d'un plasma micro-onde d'un mélange Ar-méthane (CH_4) ou propane (C_3H_8).

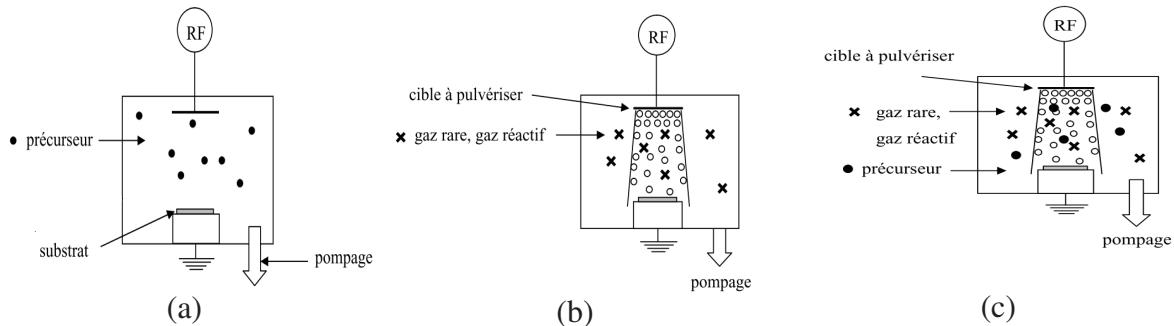


Figure 5. Principe des procédés (a) PECVD, (b) PVD et (c) PECVD/PVD.

Cette technique assez répandue de nos jours possède de nombreux avantages. Elle permet de fabriquer un grand nombre de composites avec une bonne reproductibilité. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est l'empoisonnement de la cible métallique (dépôt de polymère sur la cible). De plus, cette technique ne permet pas de contrôler avec précision l'organisation spatiale des nanoparticules. Il est également envisageable de découpler les composantes PECVD et la pulvérisation PVD, en alimentant alternativement soit l'une soit l'autre. Ainsi, la cible métallique, qui est protégée durant la polymérisation, sera moins contaminée en comparaison avec le processus simultané.

I.2.4 Élaboration des matériaux composites de type polymère/métal par combinaison phase vapeur/phase liquide

La méthode d'élaboration des matériaux composites polymère/métal combinant à la fois la technique de phase vapeur et celle de la phase liquide est aussi mise en œuvre. Elle fait appel à la PECVD pour la synthèse de la matrice polymère et à des solutions de sels métalliques et d'agents réducteurs pour l'obtention de particules métalliques par imprégnation.

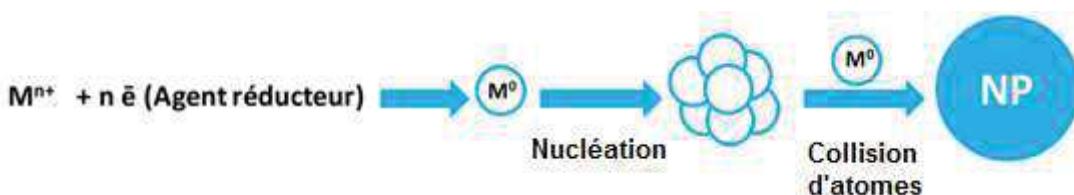
Différentes études publiées récemment⁷⁶⁻⁷⁸ consistent à synthétiser dans un premier temps le polymère par voie plasma, et dans un second temps, l'imprégnier dans une solution métallique

Etude bibliographique

pour à la fin obtenir des particules métalliques par réduction chimique. Notons que dans ces différentes études, la solution métallique utilisée est une solution d'argent. Toutefois, le rôle du polymère plasma sur l'affinité, l'état d'oxydation et la distribution du métal n'est pas abordé.

- Pourquoi choisir la réduction chimique ?

De par sa simplicité, la synthèse des nanoparticules métalliques par réduction chimique⁷⁹⁻⁸³ est une technique largement utilisée et fait appel à différents sels métalliques accessibles commercialement. Dans la réduction chimique, l'agent réducteur est choisi pour apporter les électrons nécessaires à la transformation chimique des ions métalliques (M^{n+}) en particules métalliques neutres (M^0). Le processus de formation des Nps est schématisé ci dessous :



Comme pour toute réaction redox, elle ne peut avoir lieu que s'il y a une différence significative des potentiels standards ΔE^0 entre l'ion métallique et l'agent réducteur (et si bien entendu cette différence est positive). Ce qui implique que le potentiel standard du réducteur doit avoir une valeur plus faible que celle de l'espèce métallique. Cette différence doit être de l'ordre de 0,4 V sinon la réaction n'aura pas lieu ou se déroulera très lentement. Le Tableau 1 montre une liste de réactifs et de conditions de réduction de différents métaux. Ainsi, les métaux les plus électronégatifs (or (Au^{3+})), palladium (Pd^{2+}), argent (Ag^+)...) sont facilement réduits, même par des réducteurs faibles (alcools^{84,85}, citrate de sodium^{86, 87}) et dans des conditions douces. À l'inverse, certains métaux sont difficilement réductibles (cadmium (Cd^{2+}), étain (Sn^{2+}), fer (Fe^{2+}), manganèse (Mn^{2+}) etc.) et nécessitent des réducteurs forts tel que le borohydrure de sodium ($NaBH_4$)⁸⁸⁻⁹². Les ions métalliques ont des potentiels standards

Etude bibliographique

bien différents s'ils sont isolés ou complexés. En effet, les ligands stabilisent le cation métallique pour former des composés très stables. Ils nécessiteront donc un moyen de réduction plus fort (à titre d'exemple, le potentiel standard d'oxydoréduction de NaBH₄ est d'environ -1,3 V). Ainsi, NaBH₄, considéré comme bon candidat pour réduire les ions métalliques, sera choisi dans ce travail de thèse comme agent réducteur.

Tableau 1. Conditions de réduction de quelques cations métalliques⁹³.

Espèce métallique	E^0 (V)	Agent réducteur	Conditions	Vitesse
Au ³⁺ , Pt ^{4+,2+} , Pd ²⁺ ,		Acides organiques, alcools, polyols	≥ 70 °C	Lent
Ag ⁺ , Rh ³⁺ , Hg ²⁺ , Ir ³⁺	$\geq 0,7$	Aldéhydes, sucres	< 50 °C	Moyenne
		Hydrazine, H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₂	Ambiante	Rapide
		NaBH ₄ , boranes, e ⁻ hydratés	Ambiante	Très rapide
		Polyols	> 120 °C	Lent
Cu ²⁺ , Re ³⁺ , Ru ³⁺	$< +0,7$ et ≥ 0	Aldéhydes, sucres	70-100 °C	Lent
		Hydrazine, hydrogène	< 70 °C	Moyenne
		NaBH ₄	Ambiante	Rapide
		Polyols	> 180 °C	Lent
Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ ,	< 0 et $\geq -0,5$	Hydrazine, hydroxylamine	70-100 °C	Lent
In ³⁺ , Sn ²⁺ , Mo ³⁺ , W ⁶⁺		NaBH ₄ , boranes	Ambiante	Rapide
		e ⁻ hydratés, radicaux	Ambiante	Très rapide
Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ta ⁵⁺ , V ²⁺	$< -0,6$	NaBH ₄ , boranes	T,P, > ambiante	Lent
		e ⁻ hydratés, radicaux	Ambiante	Rapide

I.3 Structure chimique et morphologique des matériaux composites de type polymère plasma/métal

I.3.1 Techniques de caractérisation des matériaux composites polymères plasma/métal

Pour mieux comprendre la formation des matériaux composites polymère plasma/métal, différentes techniques sont utilisées pour caractériser soit le polymère plasma, soit les particules métalliques ou les deux. On va s'intéresser principalement aux techniques de

Etude bibliographique

caractérisation communes du polymère plasma et des particules métalliques, dont on peut citer : UV-Vis, FTIR, Raman, XPS, ToF-SIMS, EDX, AFM, MEB et MET. Une brève description de ces techniques et des informations qu’elles peuvent apporter sont présentées ci-dessous.

La spectroscopie UV-Visible permet d’accéder qualitativement à certaines liaisons chimiques présentes au sein du polymère, comme par exemple les C=C, et C=O ainsi que les transitions électronique comme $\pi-\pi^*$, polaron- π^* , et également de déterminer quantitativement la concentration de ces espèces absorbant dans le domaine spectral. De même, les métaux tels que l’argent (Ag), le palladium (Pd), l’or (Au), le cuivre (Cu) etc., sous forme nanométrique, présentent des propriétés optiques originales dues à la présence d’une bande de résonance plasmonique : LSPR⁹⁴⁻⁹⁷ (Localized Surface Plasmon Resonance) dans le domaine UV-Vis. Ce phénomène est lié à la présence d’oscillations collectives des électrons de conduction. L’intensité d’absorption, la largeur et la position du pic dépendent de la nature du métal, la taille des agrégats, leur forme et leur distribution.

Les spectroscopies IR et Raman permettent de déterminer la structure chimique du polymère et la nature de ses différentes liaisons. De plus, ces techniques permettent d’identifier certaines liaisons que le polymère peut faire avec les ions métalliques, et les changements qu’il peut subir après l’ajout des particules métalliques au travers par exemple, du décalage des bandes d’absorption. Pour identifier et quantifier les éléments constituant le polymère et le composite, et connaître les différents liaisons chimiques que forme chaque élément et l’état d’oxydation des métaux, il faut avoir recours à la technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Notons que cette technique n’est qu’une technique de surface (1-10 nm). Quant au ToF-SIMS, elle permet d’obtenir des informations sur les différents fragments moléculaires et ioniques⁹⁸.

Etude bibliographique

Concernant la structure morphologique des matériaux, elle peut être observée par différentes techniques telles que la microscopie à force atomique (AFM), qui permet d'obtenir des images avec une topographie des surfaces de résolution atomique, et de quantifier la rugosité de la surface des échantillons. La microscopie électronique à balayage (MEB) est aussi capable de produire des images de la surface de l'échantillon (polymère, métal, composite).

Pourtant, suite à la faible résolution des images obtenues, la microscopie électronique à transmission est utilisée et permet d'observer les structures présentes en surface et en volume de l'ordre du nanomètre. La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) normalement couplée au MEB ou au MET, permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée ; la cartographie EDX permet d'obtenir une répartition des différents éléments constituant l'échantillon.

Contrairement aux polymères conventionnels, l'analyse thermique par ATG, ATD, et DSC de polymères plasma est difficile à adapter suite à la faible quantité de polymère obtenue par la voie plasma.

En plus de ces techniques, il est possible de caractériser la phase plasma notamment par la spectroscopie d'émission optique qui analyse les espèces excitées du plasma.

I.3.2 Paramètres influençant la structure chimique et morphologique des matériaux composites polymère plasma/métal

Différents paramètres peuvent influencer la structure chimique et morphologique des matériaux composites polymère plasma/métal et plus spécifiquement la concentration, la taille, la distribution et la morphologie de ces particules métalliques dans les matrices polymères.

I.3.2.1 Plasma en mode continu : Puissance de la décharge

Dans le cadre de l'élaboration de films polymère plasma, il a été montré que la puissance appliquée a une influence sur la densité des ions dans la phase plasma^{99, 100}.

Körner *et al.* ont notamment étudié l'influence de la puissance sur la concentration et la distribution des particules métalliques d'Ag dans les films polymères. La synthèse du composite est effectuée par la combinaison simultanée, à partir d'une même source radiofréquence, de la polymérisation plasma du monomère C₂H₄/CO₂ et la pulvérisation d'une cible Ag. Une augmentation de la concentration en argent est observée en augmentant la puissance de 50 à 100 W accompagnée d'une augmentation de la taille des particules métalliques indiquant un phénomène de coalescence¹⁰¹ (Figure 6). De plus, les particules d'argent passent d'une forme sphérique à une forme plus allongée.

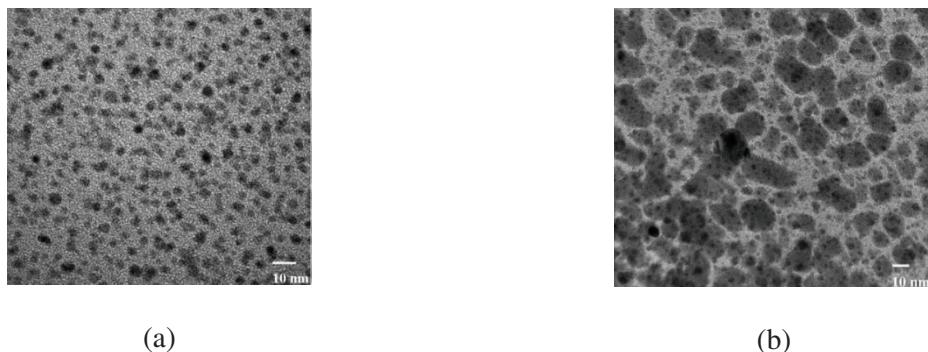


Figure 6. Images MET du CO₂/C₂H₄/Ag (a) à 50 W, et (b) à 100 W¹⁰¹.

Kolipaka *et al* ont élaboré des matériaux composites hexaméthyldisilazane (HMDSN)/Co par la technique PECVD/PVD alimenté par deux sources RF différentes. Une puissance de pulvérisation élevée a été nécessaire pour déposer des matériaux composites à haute concentration en métal, augmentant par contre le bombardement et la dissociation des liaisons du monomère¹⁰². Ainsi, les études les plus récentes sont plutôt dirigées vers des conditions plus douces et adoptent le mode pulsé.

Etude bibliographique

I.3.2.2 Le mode pulsé : Puissance moyenne (P_{moy}), Duty cycle (D.C.), temps de décharge et de post-décharge plasma (t_{on} et t_{off})

Les films polymères obtenus par polymérisation plasma continu sont souvent caractérisés par une perte importante des groupements fonctionnels présents dans le monomère ainsi que par une structure irrégulière et réticulée¹⁰³. Cela est dû à la fragmentation continue des monomères dans le plasma et à la recombinaison aléatoire des fragments et des atomes. Pour l'obtention de films polymère plasma plus réguliers avec un maximum de fonctions préservées, l'utilisation du mode pulsé permet de limiter la fragmentation du précurseur^{104, 105}.

La Figure 7 présente de façon schématique les plasmas continu et pulsé, où l'injection de la tension est continue ou pulsée, respectivement. En passant du mode continu au mode pulsé, la fragmentation du monomère peut être minimisée pour des conditions plus douces de synthèse. Ainsi, la polymérisation plasma pulsé peut permettre d'obtenir des films ayant une structure chimique plus régulière et moins réticulée et où la structure du monomère est mieux conservée (réception des groupements fonctionnels, aromaticité). Dans un plasma pulsé, la tension est délivrée au plasma par pulse. Le plasma « s'allume » (time on, t_{on}) puis « s'éteint » (time off, t_{off}) périodiquement (période, $T = t_{on} + t_{off}$) sur toute la durée de l'expérience. Le pulse est caractérisé par sa fréquence (égale à $1/T$) et son duty cycle (D.C. = t_{on}/T).

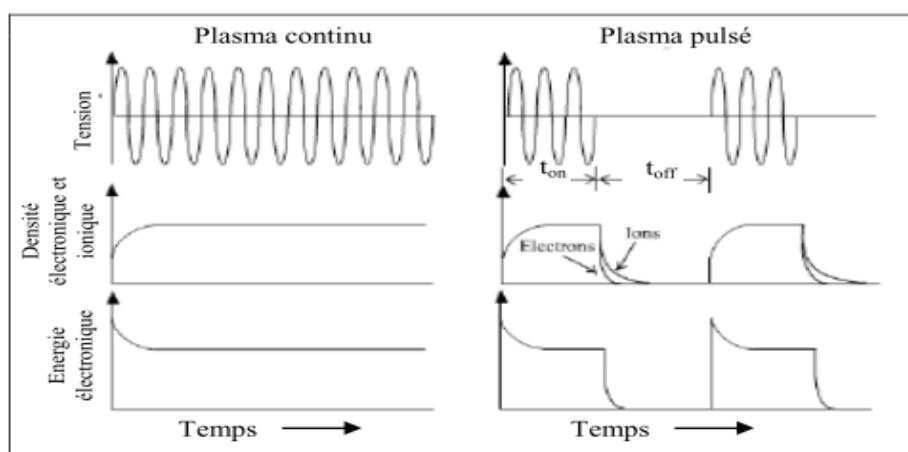


Figure 7. Représentation schématique du plasma continu et pulsé.

Etude bibliographique

Une variation du duty cycle entraîne une variation de l'énergie moyenne délivrée au système, la puissance moyenne (P_{moy}) peut être exprimée en fonction de la puissance du pulse (P_{pic}) et du duty cycle (D.C.) par l'équation suivante : $P_{moy} = P_{pic} \times D.C.$

Pour la polymérisation plasma pulsé, l'équipe de Mackie¹⁰⁶ a proposé deux régimes distincts de croissance du polymère dans les conditions de plasma pulsé : un durant le time on et l'autre durant le time off. Pendant le t_{on} , des fragmentations du monomère se produisent et des radicaux et des ions sont générés. Alors que durant le t_{off} , la densité ionique chute rapidement laissant les radicaux qui ont une durée de vie plus longue, réagir avec les molécules de monomère entrantes. Il a été reporté, pour de nombreux monomères, que, en mode pulsé, la structure du monomère est mieux conservée avec rétention de plus de groupements fonctionnels et que le polymère est moins réticulé^{107, 108}. Dans notre travail, il y a un fort besoin de conserver ces groupements fonctionnels dans le polymère plasma pour des interactions ultérieures avec les sels métalliques.

I.3.2.3 Autres paramètres

Plusieurs paramètres influencent directement à des degrés différents, les propriétés physico-chimiques des films comme la géométrie du réacteur plasma¹⁰⁹, la position du substrat dans l'enceinte, la température du substrat¹¹⁰, la pression totale à l'intérieur de l'enceinte, mais aussi la structure du monomère, sa pression et son débit¹¹¹. Il a été montré pour la technique simultanée PECVD/PVD, une influence de la pression du monomère introduit sur la concentration du métal dans la matrice. En fait, au-dessus d'une certaine valeur de pression en monomère, la quantité du métal varie peu ou tend à diminuer en raison de la couverture presque complète de la cible métallique par le dépôt du polymère^{98, 112, 113}.

Un autre facteur à prendre en considération, dans le cas de la formation du matériau composite par synthèse du polymère par voie plasma suivie de son imprégnation dans les

Etude bibliographique

solutions de sel métallique et de réducteur est la stabilité des polymères plasma dans ces solutions. En solvant aqueux, plusieurs travaux mentionnent, après immersion dans la solution, des modifications topographiques et chimiques du film. Ces études se sont notamment portées sur les films aminés particulièrement réactifs vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène. Vasilev *et al.* ont étudié la stabilité du film pp-heptylamine (plasma polymerized-heptylamine) dans l'eau en fonction du temps d'immersion et des paramètres plasma (gamme de puissance = 10-50 W, en mode continu)¹¹⁴. Ces films polymères forment des microstructures poreuses, de dimensions et de densités variant considérablement selon les conditions plasma, lorsqu'ils sont immersés dans l'eau et dans d'autres solvants. La formation d'une porosité est liée à l'extraction de petites molécules qui sont faiblement liées à l'ensemble du film. Une diminution de l'épaisseur est observée pour des conditions plasma à faible puissance. Comme Zhang *et al.*¹¹⁵ l'ont montré, dans le cas des films d'allylamine polymérisés à faible puissance ou à faible duty cycle, la diminution de la concentration des fonctions chimiques est liée à l'élimination de petites molécules ou d'oligomères qui ne sont pas liés par covalence au film. Des études se sont aussi portées sur des films polymères plasma dont le caractère hydrophile est élevé comme le pp-acide acrylique (pp-Ac). En fait, le caractère hydrophile élevé de certains polymères induit des interactions fortes avec l'eau (par exemple, des liaisons hydrogène, du gonflement) qui, combinées à une faible réticulation et à la présence de fragments moléculaires faiblement liés dans le dépôt, conduit à des changements de composition, ou à une élimination partielle ou totale du film polymère déposé sur le substrat⁴⁹. Comme déjà évoqué précédemment, ceci peut être en partie lié à la faible résistance mécanique du film polymère plasma et qui peut être améliorée en augmentant la réticulation de ce dernier par augmentation de la puissance. De plus, la synthèse d'un polymère plasma tel que pp-Ac à des puissances élevées entraîne une diminution des fonctions COOH améliorant ainsi la stabilité du polymère dans l'eau¹¹⁶⁻¹²¹. Une autre

Etude bibliographique

hypothèse peut aussi expliquer cette faible stabilité du pp-AAc dans l'eau ou dans d'autres solvants. Celle-ci est liée à la faible adhérence entre certains substrats et le polymère plasma, et qui peut être améliorée par un pré-traitement de surface par un plasma d'argon⁴⁹ ou d'ammoniac¹²²⁻¹²⁵. Concernant les polymères fluorés, une diminution de la concentration en fluor suivie d'une oxydation a été observée pour un revêtement ultra-mince de téflon (mélange de 94% de C₂F₆ et 6% de H₂) d'épaisseur 10 nm après immersion dans de l'eau déionisée¹²⁶. La dégradation du revêtement pourrait probablement résulter de l'eau qui pénètre et qui induit des changements dans la composition chimique et la microstructure.

I.4 Applications des matériaux composites de type polymère/métal

Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit moins coûteux, soit plus performants, ou bien les deux à la fois. Dans ce qui suit, on va s'intéresser aux propriétés et aux applications des matériaux composites polymère/métal et plus spécifiquement dans le domaine antibactérien et de détection de gaz toxique.

I.4.1 Application antibactérienne

Il est bien connu que les éléments métalliques comme le cuivre et l'argent possèdent des propriétés antibactériennes, surtout lorsqu'ils sont sous forme de nanoparticules. Ainsi, plusieurs études sur des matériaux composites polymère/NPsAg pour des applications antibactériennes ont été rapportées dans la littérature^{45, 78, 127}. Par exemple, Fahmy *et al.* ont montré que des films obtenus par polymérisation plasma d'alcool allylique et contenant des nanoparticules d'argent, ont pu réduire de 99% la croissance de *Escherichia coli* (*E. coli*)¹²⁸. De même, des films de polyéthylène/NPsCu ont montré d'excellentes propriétés antibactériennes contre *E. Coli* et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, Gram-positive)^{129, 130}. Toutefois, ces nanoparticules peuvent présenter une efficacité antibactérienne dépendante de leur taille et leur forme¹³¹. De plus, des études^{132, 133} ont montré que l'argent sous forme de

Etude bibliographique

nanoparticules incluses dans des polymères est deux fois plus efficace pour tuer E. coli que l'argent sous sa forme isolée (non inclus dans une matrice polymère).

I.4.2 Application à la détection de gaz

Le domaine de la détection d'espèces potentiellement nocives représente un axe de recherche important pour des raisons d'hygiène et de sécurité. Bien que l'économie actuelle affecte les statistiques, celles-ci ont montré une augmentation du marché des capteurs ces dernières années. Les applications des capteurs de gaz sont nombreuses dans des domaines tels que l'habitat, l'industrie, l'automobile, le militaire ou l'environnement.

Le principe d'un capteur chimique est basé sur la transformation d'une information chimique en un signal analytique exploitable. Il est composé de deux éléments principaux : une couche sensible permettant la reconnaissance chimique et un transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. La couche sensible est un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Elle présente des propriétés physico-chimiques particulières qui sont modifiées lorsqu'elle est en présence de l'espèce à détecter. Le transducteur convertit cette modification des propriétés physico-chimiques de la couche sensible en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter. Différents modes de transduction présentés dans la Figure 8 sont utilisés dans les capteurs chimiques.

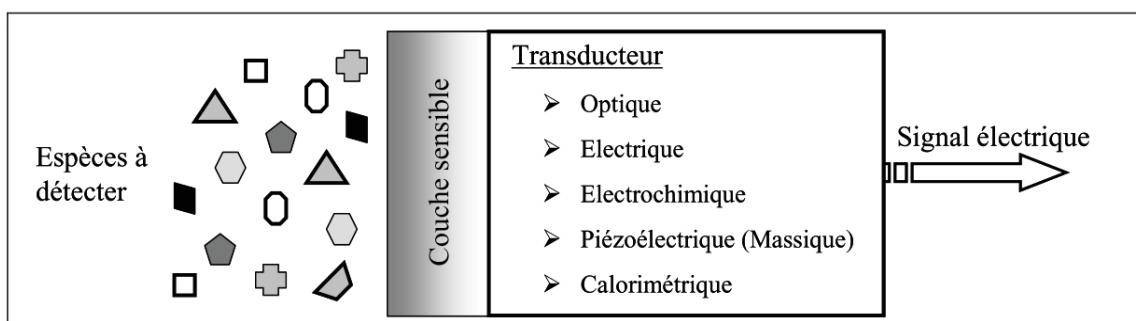


Figure 8. Représentation schématique d'un capteur chimique.

Etude bibliographique

Plusieurs critères permettent de rendre compte des performances d'un capteur tels que : la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, le temps de réponse et la réversibilité.

- La sensibilité : La sensibilité est un paramètre exprimant la variation du signal (la réponse) du capteur en fonction de la concentration du gaz à détecter. Un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de la concentration engendre une réponse importante de la part de celui-ci. La sensibilité (S) du capteur à transduction optique que nous avons étudié est donnée par la relation suivante :

$$S (\%) = ((A - A_0) / A_0) \times 100$$

Où A et A₀ correspondent respectivement à la valeur de l'absorbance de la couche sensible (pp-ANi/I₂ ou pp-ANi/NPsAg/I₂) sous gaz et sous air.

- La sélectivité : La sélectivité représente la capacité d'un capteur à répondre à un gaz en présence de gaz interférents. La sélectivité est un paramètre important car lors de l'utilisation d'un capteur dans des conditions réelles, le gaz à détecter est souvent mélangé à d'autres gaz et celui-ci doit pouvoir être différencié.
- La stabilité : Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps, c'est-à-dire la constance de la réponse (sensibilité) au cours du temps. Une utilisation à long terme d'un capteur peut donc être limitée par son vieillissement.
- Le temps de réponse : Le temps de réponse sert à quantifier la rapidité de réponse du capteur; c'est à dire à apprécier son aptitude à répondre rapidement à une concentration de gaz donnée. Il est défini comme le temps que met la valeur de sortie du capteur à atteindre 90% de l'amplitude totale de la réponse ($t_{0,9}$). Il dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques prenant place lors de l'interaction du gaz avec la couche sensible, mais aussi du mode de transduction.

Etude bibliographique

- La réversibilité : La réversibilité exprime la capacité de la couche sensible, après exposition à l'espèce à détecter, à se régénérer, c'est-à-dire à revenir à son état initial. Le temps nécessaire pour parvenir à cette réversibilité est un paramètre important pour une application capteur.

Aujourd’hui, les recherches menées consistent à améliorer ces différents critères.

Les propriétés optiques et électriques des polymères conducteurs tels que le polyacétylène, le polythiophène, PPY, ou PANI en font de bons candidats pour la réalisation de capteurs chimiques^{134, 135}. Afin de créer les sites d’absorption (cations-radicaux), un dopage (oxydant ou acide) est nécessaire. La polyaniline chimique (PANI) a été largement utilisée comme couche sensible à l’ammoniac. Le mécanisme d’interaction impliqué lors de la détection de l’ammoniac par la PANI est une réaction acido-basique entraînant la déprotonation (dérapage) de la polyaniline dopée comme présenté sur la Figure 9.

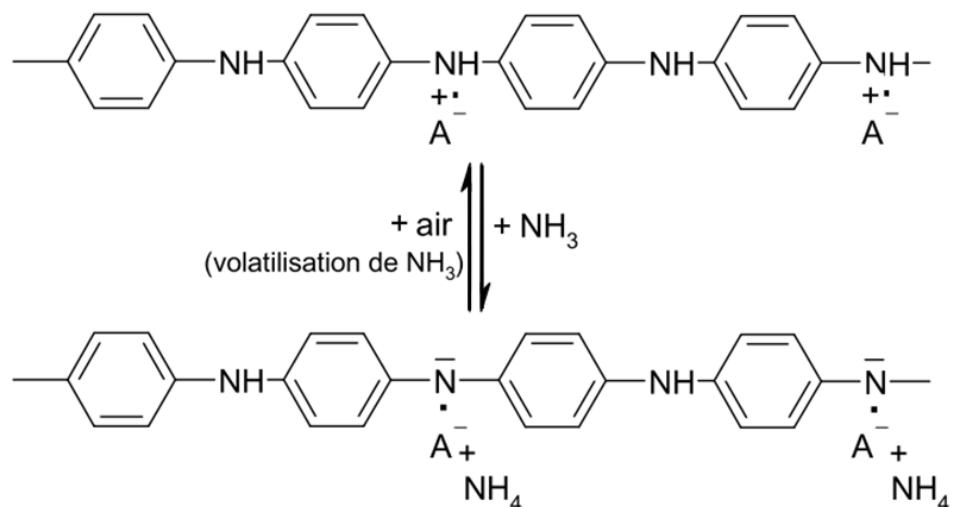


Figure 9. Mécanisme chimique de la détection de l’ammoniac par la polyaniline⁵¹.

Dans ce qui suit, quelques travaux sont présentés montrant l’amélioration des performances des capteurs de gaz à base de PANI grâce à la présence des particules métalliques. Par exemple, Sharma *et al.* ont montré que la réponse des matériaux nanocomposites PANI/Cu

Etude bibliographique

exposés à différentes concentrations de vapeurs de chloroforme (10, 50, et 100 ppm), montrent une meilleure réversibilité par rapport à PANI qui trouve une difficulté à revenir à son état initial¹³⁶. Patil *et al.* ont montré l'amélioration du temps de réponse de la couche PANI exposée à des vapeurs d'ammoniac (NH₃), après incorporation des nanoparticules de cuivre¹³⁷. De même, une amélioration de la sensibilité et du temps de réponse de la PANI exposée à des vapeurs d'éthanol, après l'incorporation de particules d'Ag a été démontrée en soulignant l'influence de la concentration en Ag sur les performances du capteur¹³⁸. Des matériaux composites PANI/(Ag ou Pt) montrent eux aussi une amélioration du temps de réponse en comparaison avec la PANI, suite à l'exposition à des vapeurs de toluène et de triéthylamine¹³⁹. En résumé, l'incorporation des nanoparticules métalliques dans les couches polymères, qui interagissent fortement avec le gaz à détecter, montrent une amélioration des performances de la couche polymère. Cependant, il n'y a pas eu vraiment d'investigation sur comment ces particules métalliques ont pu améliorer ces différents critères.

Dans des travaux précédents, notre équipe a étudié la sensibilité à l'ammoniac de couches de polyaniline élaborées par plasma selon leur structure chimique et morphologique, le type de dopage ou encore le mode de transduction^{140, 141}. Dans ce travail de thèse, nous allons montrer l'influence de la présence des particules métalliques dans la couche pp-ANI sur la sensibilité à NH₃.

Références bibliographiques

1. S. Prakash, T. Chakrabarty, A. K. Singh, and V. K. Shahi, Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications, *Biosens. Bioelectron.* 41 (2013) 43–53.
2. G. V Ramesh, S. Porel, and T. P. Radhakrishnan, Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2646.

Etude bibliographique

3. G. Ćirić-Marjanovic, Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals, *Synth. Met.* 170 (2013) 31–56.
4. B.-H. Sohn, B.-W. Seo, and S.-I. Yoo, Changes of the lamellar period by nanoparticles in the nanoreactor scheme of thin films of symmetric diblock copolymers, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1730–1734.
5. T. Hasell, L. Lagonigro, A. C. Peacock, S. Yoda, P. D. Brown, P. J. A. Sazio, and S. M. Howdle, Silver Nanoparticle Impregnated Polycarbonate Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1265–1271.
6. M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, Photochemical Formation of Au/Cu Bimetallic Nanoparticles with Different Shapes and Sizes in a Poly(vinyl alcohol) Film, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 857–862.
7. J. Zhang, Y. Gao, R. A. Alvarez-Puebla, J. M. Buriak, and H. Fenniri, Synthesis and SERS Properties of Nanocrystalline Gold Octahedra Generated from Thermal Decomposition of HAuCl₄ in Block Copolymers, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3233–3237.
8. S. Porel, S. Singh, and S. S. Harsha, Nanoparticle-Embedded Polymer In Situ Synthesis Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, (2005) 9–12.
9. S. Porel, S. Singh, and T. P. Radhakrishnan, Polygonal gold nanoplates in a polymer matrix, *Chem. Commun.* (2005) 2387–2389.
10. S. Porel, N. Hebalkar, B. Sreedhar, and T. P. Radhakrishnan, Palladium nanowire from precursor nanowire: Crystal-to-crystal transformation via in situ reduction by polymer matrix, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2550–2556.

Etude bibliographique

11. Z. Fereshteh, R. Rojaee, and A. Sharifnabi, Effect of different polymers on morphology and particle size of silver nanoparticles synthesized by modified polyol method, *Superlattices Microstruct.* 98 (2016) 267–275.
12. W. Li, Q. X. Jia, and H.-L. Wang, Facile synthesis of metal nanoparticles using conducting polymer colloids, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 23–26.
13. P. Xu, S. H. Jeon, H. T. Chen, H. Luo, G. Zou, Q. Jia, M. Anghel, C. Teuscher, D. J. Williams, B. Zhang, X. Han, and H. L. Wang, Facile synthesis and electrical properties of silver wires through chemical reduction by polyaniline, *J. Phys. Chem. C.*, 114 (2010) 22147–22154.
14. M. M. Ayad, N. Prastomo, A. Matsuda, and J. Stejskal, Sensing of silver ions by nanotubular polyaniline film deposited on quartz-crystal in a microbalance, *Synth. Met.* 160 (2010) 42–46.
15. M. Trchová and J. Stejskal, The reduction of silver nitrate to metallic silver inside polyaniline nanotubes and on oligoaniline microspheres, *Synth. Met.* 160 (2010) 1479–1486.
16. Y. Zhou, H. Itoh, T. Uemura, K. Naka, and Y. Chujo, Preparation of π -conjugated polymer-protected gold nanoparticles in stable colloidal form, *Chem. Commun.* 1 (2001) 613–614.
17. P. Xu, K. Chang, Y. Il Park, B. Zhang, L. Kang, Y. Du, R. S. Iyer, and H. L. Wang, Conjugated polymer mediated synthesis of nanoparticle clusters and core/shell nanoparticles, *Polymer (Guildf).* 54 (2013) 485–489.
18. P. Xu, X. Han, B. Zhang, N. H. Mack, S. H. Jeon, and H. L. Wang, Synthesis and characterization of nanostructured polypyrroles: Morphology-dependent

Etude bibliographique

- electrochemical responses and chemical deposition of Au nanoparticles, *Polymer* (Guildf). 50 (2009) 2624–2629.
19. P. Xu, X. Han, C. Wang, B. Zhang, X. Wang, and H. L. Wang, Facile synthesis of polyaniline-polypyrrole nanofibers for application in chemical deposition of metal nanoparticles, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 1392–1397.
20. Y. C. Liu, New pathway for the autopolymerization of pyrrole on the chlorine- and gold-containing complexes with nanostructures, *Langmuir*, 18 (2002) 9513–9518.
21. X. Dai, Y. Tan, and J. Xu, Formation of gold nanoparticles in the presence of o-anisidine and the dependence of the structure of poly(o-anisidine) on synthetic conditions, *Langmuir*, 18 (2002) 9010–9016.
22. J. M. Kinyanjui, D. W. Hatchett, J. A. Smith, and M. Josowicz, Chemical synthesis of a polyaniline/gold composite using tetrachloroaurate, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3390–3398.
23. K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, and M. S. Scurrell, Fabrication of a metal nanoparticles and polymer nanofibers composite material by an in situ chemical synthetic route, *Langmuir*, 21 (2005) 7964–7967.
24. A. C. Soc, G. Moretti, P. Porta, S. Sci, B. S. T. Selvan, J. P. Spatz, H. Klok, and M. Möller, Gold - Polypyrrole Core - Shell Particles in Diblock Copolymer Micelles, *Communications*, (1998) 1996–1998.
25. B. Zhang, B. Zhao, S. Huang, R. Zhang, P. Xu, and H. L. Wang, One-pot interfacial synthesis of Au nanoparticles and Au-polyaniline nanocomposites for catalytic applications, *CrystEngComm*, 14 (2012) 1542–1544.

Etude bibliographique

26. X. Li, Y. Li, Y. Tan, C. Yang, and Y. Li, Self-Assembly of Gold Nanoparticles Prepared with 3,4-Ethylenedioxythiophene as Reductant, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 5192–5199.
27. Y. F. Huang, Y. Il Park, C. Kuo, P. Xu, D. J. Williams, J. Wang, C. W. Lin, and H. L. Wang, Low-temperature synthesis of Au/polyaniline nanocomposites: Toward controlled size, morphology, and size dispersity, *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 11272–11277.
28. V. A. Zinov'yeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, D. Chaumont, and J. C. Hierso, Highly dispersed palladium-polypyrrole nanocomposites: In-water synthesis and application for catalytic arylation of heteroaromatics by direct C-H bond activation, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1064–1075.
29. F. ZAKIA, Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, (2013).
30. N. Cioffi, L. Torsi, I. Losito, L. Sabbatini, P. . Zambonin, and T. Bleve-Zacheo, Nanostructured palladium-polypyrrole composites electrosynthesised from organic solvents, *Electrochim. Acta.*, 46 (2001) 4205–4211.
31. V. Armel, O. Winther-Jensen, R. Kerr, D. R. MacFarlane, and B. Winther-Jensen, Designed electrodeposition of nanoparticles inside conducting polymers, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19767–19773.
32. P. Pascariu, A. Airinei, M. Grigoras, L. Vacareanu, and F. Iacomi, Metal-polymer nanocomposites based on Ni nanoparticles and polythiophene obtained by electrochemical method, *Appl. Surf. Sci.* 352 (2015) 95–102.
33. A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, and T.

Etude bibliographique

- Strunskus, Controlled generation of Ni nanoparticles in the capping layers of teflon AF by vapor-phase tandem evaporation, *Nano Lett.* 3 (2003) 69–73.
34. H. Greve, A. Biswas, U. Schürmann, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, Self-organization of ultrahigh-density Fe-Ni-Co nanocolumns in Teflon ® AF, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 123102–123104.
35. L. Rosenthal, H. Greve, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, and M. Bonitz, Formation of magnetic nanocolumns during vapor phase deposition of a metal-polymer nanocomposite: Experiments and kinetic Monte Carlo simulations, *J. Appl. Phys.* 114 (2013).
36. H. Takele, A. Kulkarni, S. Jebril, V. S. K. Chakravadhanula, C. Hanisch, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, Plasmonic properties of vapour-deposited polymer composites containing Ag nanoparticles and their changes upon annealing, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008).
37. H. Takele, S. Jebril, T. Strunskus, V. Zaporojchenko, R. Adelung, and F. Faupel, Tuning of electrical and structural properties of metal-polymer nanocomposite films prepared by co-evaporation technique, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 92 (2008) 345–350.
38. H. T. Beyene, V. S. K. Chakravadhanula, C. Hanisch, M. Elbahri, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, L. Kienle, and F. Faupel, Preparation and plasmonic properties of polymer-based composites containing Ag-Au alloy nanoparticles produced by vapor phase co-deposition, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5865–5871.
39. H. T. Beyene, V. S. K. Chakravadhanula, C. Hanisch, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, M. Elbahri, and F. Faupel, Vapor Phase Deposition, Structure, and Plasmonic

Etude bibliographique

Properties of Polymer-Based Composites Containing Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles, Plasmonics., 7 (2012) 107–114.

40. A. Biswas, O. C. Aktas, J. Kanzow, U. Saeed, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, Polymer-metal optical nanocomposites with tunable particle plasmon resonance prepared by vapor phase co-deposition, Mater. Lett., 58 (2004) 1530–1534.
41. A. Biswas, O. C. Aktas, U. Schürmann, U. Saeed, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, and T. Strunskus, Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2655–2657.
42. D. K. Avasthi, Y. K. Mishra, D. Kabiraj, N. P. Lalla, and J. C. Pivin, Synthesis of metal-polymer nanocomposite for optical applications, Nanotechnology., 18 (2007).
43. U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, Controlled syntheses of Ag-polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources, Nanotechnology., 16 (2005) 1078–1082.
44. R. A. Roy, R. Messier, and S. V. Krishnaswamy, Preparation and properties of r.f.-sputtered polymer-metal thin films, Thin Solid Films., 109 (1983) 27–35.
45. V. Zaporojtchenko, R. Podschun, U. Schürmann, A. Kulkarni, and F. Faupel, Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag-Au/PTFE nanocomposite coatings, Nanotechnology., 17 (2006) 4904–4908.
46. V. Torrisi and F. Ruffino, Metal-Polymer Nanocomposites: (Co-)Evaporation/(Co)Sputtering Approaches and Electrical Properties, Coatings., 5 (2015) 378–424.

Etude bibliographique

47. I. Langmuir, The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths, *Phys. Rev.* 33 (1929) 954–989.
48. C. Chahine, Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères, (2013) 1–218.
49. R. Jafari, M. Tatoulian, W. Morscheidt, and F. Arefi-Khonsari, Stable plasma polymerized acrylic acid coating deposited on polyethylene (PE) films in a low frequency discharge (70 kHz), *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1757–1765.
50. F. M. Petrat, D. Wolany, B. C. Schwede, L. Wiedmann, and A. Benninghoven, In situ ToF-SIMS/XPS investigation of nitrogen plasma-modified polystyrene surfaces, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 274–282.
51. T. Merian, Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac, These,. (2009).
52. J. Simon, Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "black-end", (2006).
53. D. Thiry, S. Konstantinidis, J. Cornil, and R. Snyders, Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review, *Thin Solid Films.*, 606 (2016) 19–44.
54. F. Khelifa, S. Ershov, Y. Habibi, R. Snyders, and P. Dubois, Free-Radical-Induced Grafting from Plasma Polymer Surfaces, *Chem. Rev.* (2016).
55. V. Krishnamurthy and I. L. Kamel, Argon plasma treatment of glass surfaces, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3345–3352.
56. K. Terpilowski and D. Rymuszka, Surface properties of glass plates activated by air,

Etude bibliographique

- oxygen, nitrogen and argon plasma, *Glas. Phys. Chem.* 42 (2016) 535–541.
57. J. R. Hall, C. A. L. Westerdahl, A. T. Devine, and M. J. Bodnar, Activated gas plasma surface treatment of polymers for adhesive bonding, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 2085–2096.
58. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.*, 208 (2003) 281–286.
59. L. M. Han, K. Rajeshwar, and R. B. Timmons, Film Chemistry Control and Electrochemical Properties of Pulsed Plasma Polymerized Ferrocene and Vinylferrocene, *Langmuir*, 13 (1997) 5941–5950.
60. B. David, N. Pizúrová, O. Schneeweiss, T. Hoder, V. Kudrle, and J. Janča, Iron-Based Nanocomposite Synthesised by Microwave Plasma Decomposition of Iron Pentacarbonyl, *Defect Diffus. Forum.*, 263 (2007) 147–152.
61. B. Zhang, Q. Wang, G. Zhang, S. Liao, Z. Wang, and G. Li, Preparation of Iron Nanoparticles from Iron Pentacarbonyl Using an Atmospheric Microwave Plasma, *Plasma Sci. Technol.* 17 (2015) 876–880.
62. R. K. Sadhir, H. E. Saunders, and W. A. Byers, Plasma Polymerized Tetramethyl Germanium Films Deposited at Elevated Substrate Temperatures, 645–650.
63. R. K. Sadhir, Deposition of conducting thin films of organometallic monomers by plasma polymerization, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 3 (1985) 2093.
64. X. Chen, K. Rajeshwar, R. B. Timmons, J.-J. Chen, and O. M. R. Chyan, Pulsed

Etude bibliographique

Plasma Polymerization of Tetramethyltin: Nanoscale Compositional Control of Film Chemistry, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1067–1077.

65. N. Inagaki, and Y. Hashimoto, Plasma polymerization in mixture system of Tetramethyltin and Ammonia Gas., 440 (1984) 437–440.
66. N. Telegraph, T. P. Corporation, and I. Electrical, Metal-containing plasma-polymerized films., 103 (1983) 1–8.
67. K. Kashiwagi, Y. Yoshida, and Y. Murayama, Organic films containing metal prepared by plasma polymerization, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 5 (1987) 1828–1830.
68. A. Heilmann and C. Hamany, TEM Investigations on Plasma Polymer Silver Composite Films., 551 (2000) 0–7.
69. D. Salz, M. Wark, A. Baalmann, U. Simon, and N. Jaeger, Metal clusters in plasma polymer matrices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2438–2442.
70. A. Heilmann, Deposition, structure, and properties of plasma polymer metal composite films, *Polymer (Guildf).* 110 (1991) 102–110.
71. Y. Pauleau and F. Thie, Nanostructured copper – carbon composite thin films produced by sputter deposition / microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process., 56 (2002) 1053–1058.
72. Y. Pauleau, F. Thiéry, L. Latrasse, and S. N. Dub, Characteristics of copper/carbon and nickel/carbon composite films produced by microwave plasma-assisted deposition techniques from argon-methane gas mixtures, *Surf. Coatings Technol.* 188–189 (2004) 484–488.

Etude bibliographique

73. V. Singh, V. Palshin, R. C. Tittsworth, and E. I. Meletis, Local structure of composite Cr-containing diamond-like carbon thin films, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 1280–1286.
74. B. Despax and J. L. Flouttard, Synthesis of goldcarbon composites by simultaneous sputtering and plasma polymerization of propane in r.f. capacitively coupled diode system (13.56 MHz), *Thin Solid Films.*, 168 (1989) 81–88.
75. V. Anita, T. Butsuda, N. Saito, and O. Takai, Synthesis of DLC films by PECVD combined with hollow cathode sputtering, *Vacuum.*, 80 (2006) 736–739.
76. K. Vasilev, V. Sah, K. Anselme, C. Ndi, M. Mateescu, B. Dollmann, P. Martinek, H. Ys, L. Ploux, and H. J. Griesser, Tunable antibacterial coatings that support mammalian cell growth, *Nano Lett.* 10 (2010) 202–207.
77. V. Kumar, C. Jolivalt, J. Pulpitel, R. Jafari, and F. Arefi-Khonsari, Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.*, 101 A (2013) 1121–1132.
78. A. Airoudj, L. Ploux, and V. Roucoules, Effect of plasma duty cycle on silver nanoparticles loading of cotton fabrics for durable antibacterial properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015).
79. J. Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, a Study of the Nucleation and Growth Processes IN the Synthesis of Colloidal Gold., 55 (1951).
80. G. FRENS, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, *Nat. Phys. Sci.* 241 (1973) 20–22.
81. Z. Khan, S. A. Al-Thabaiti, E. H. El-Mossalamy, and A. Y. Obaid, Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions, *Colloids*

Etude bibliographique

- Surfaces B Biointerfaces,. 73 (2009) 284–288.
82. I. O. Ali, Synthesis and characterization of Ag₀/PVA nanoparticles via photo- and chemical reduction methods for antibacterial study, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 436 (2013) 922–929.
83. A. Degen and J. Maček, Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 225–228.
84. Y. Sun and Y. Xia, Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process, *Adv. Mater.* 14 (2002) 833–837.
85. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, and P. Yang, Platonic gold nanocrystals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 3673–3677.
86. A. Henglein and M. Giersig, Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate, *J. Phys. Chem. B.*, 103 (1999) 9533–9539.
87. Z. S. P. and and P. V. Kamat*, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?, (2003) 945–951.
88. J. hyun Park, J. koo Park, and H. young Shin, The preparation of Ag/mesoporous silica by direct silver reduction and Ag/functionalized mesoporous silica by in situ formation of adsorbed silver, *Mater. Lett.* 61 (2007) 156–159.
89. Q. Wang, H. Yu, L. Zhong, J. Liu, J. Sun, and J. Shen, Incorporation of silver ions into ultrathin titanium phosphate films: In situ reduction to prepare silver nanoparticles and their antibacterial activity, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1988–1994.
90. P. V. Adhyapak, P. Karandikar, K. Vijayamohanan, A. A. Athawale, and A. J. Chandwadkar, Synthesis of silver nanowires inside mesoporous MCM-41 host, *Mater.*

Etude bibliographique

- Lett. 58 (2004) 1168–1171.
91. R. Patakfalvi and I. Dékány, Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes, *Appl. Clay Sci.* 25 (2004) 149–159.
92. L. Bois, F. Chassagneux, C. Desroches, Y. Battie, N. Destouches, N. Gilon, S. Parola, and O. Stéphan, Electroless growth of silver nanoparticles into mesostructured silica block copolymer films, *Langmuir.*, 26 (2010) 8729–8736.
93. D. V. Goia and E. Matijević, Preparation of monodispersed metal particles, *New J. Chem.* 22 (1998) 1203–1215.
94. L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, and C. Boritz, Synthesis and {Study} of {Silver} {Nanoparticles}, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 322.
95. V. Mankad, R. K. Kumar, and P. K. Jha, Investigation of blue-shifted plasmon resonance: An optical properties study of silver nanoparticles, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 5 (2013) 889–894.
96. S. Ashraf, A. Z. Abbasi, C. Pfeiffer, S. Z. Hussain, Z. M. Khalid, P. R. Gil, W. J. Parak, and I. Hussain, Protein-mediated synthesis, pH-induced reversible agglomeration, toxicity and cellular interaction of silver nanoparticles, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.*, 102 (2013) 511–518.
97. K. Shameli, M. Bin Ahmad, S. D. Jazayeri, P. Shabanzadeh, and P. Sangpour, Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method, (2012) 1–10.
98. C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, A. Seyeux, P. Marcus, J.-N. Audinot, and

Etude bibliographique

- M. Mercier-Bonin, Plasma-Mediated Nanosilver-Organosilicon Composite Films Deposited on Stainless Steel: Synthesis, Surface Characterization, and Evaluation of Anti-Adhesive and Anti-Microbial Properties on the Model Yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 324–338.
99. M. Asandulesa, I. Topala, V. Pohoata, and N. Dumitrascu, Influence of operational parameters on plasma polymerization process at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 108 (2010).
100. Fridman, Plasma Polymerization of Some Organic Compounds and Properties of the Polymers, *J. Polym. Sci.* 14 (1976) 195–224.
101. E. Körner, M. H. Aguirre, G. Fortunato, A. Ritter, J. Rühe, and D. Hegemann, Formation and distribution of silver nanoparticles in a functional plasma polymer matrix and related Ag⁺ release properties, *Plasma Process. Polym.* 7 (2010) 619–625.
102. K. L. Kolipaka, V. Brueser, R. Schlueter, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, T. Strunkus, and F. Faupel, Simple method of hybrid PVD/PECVD to prepare well-dispersed cobalt–plasma polymerized hexamethyldisilazane nanocomposites, *Surf. Coatings Technol.* 207 (2012) 565–570.
103. A. Ameen, R. Short, and R. Ward, The formation of high surface concentrations of hydroxyl groups in the plasma polymerization of allyl alcohol, *Polymer (Guildf)*. 35 (1994) 4382–4391.
104. H. Yasuda and T. Hsu, Some aspects of plasma polymerization investigation by pulsed R.F. discharge, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15 (1977) 81–97.
105. I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, and W. E. S. Unger, Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray

Etude bibliographique

- absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.*, 121 (2001) 111–129.
106. N. M. Mackie, D. G. Castner, and E. R. Fisher, Characterization of Pulsed-Plasma-Polymerized Aromatic Films, *Langmuir.*, 14 (1998) 1227–1235.
107. D. Debarnot, T. Mérian, and F. Poncin-Epaillard, Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 217–231.
108. S. A. Voronin, M. Zelzer, C. Fotea, M. R. Alexander, and J. W. Bradley, Pulsed and Continuous Wave Acrylic Acid Radio Frequency Plasma Deposits: Plasma and Surface Chemistry, *J. Phys. Chem. B.*, 111 (2007) 3419–3429.
109. Fridman, Distribution of polymer deposition in plasma polymerization. II. Effect of reactor design, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16 (1978) 313–326.
110. J. Ohkubo and N. Inagaki, Influences of the substrate temperature on the films plasma-polymerized at the low system pressure, *Polym. Bull.* 23 (1990) 199–204.
111. K. G. Donohoe and T. Wydeven, Plasma polymerization of ethylene in an atmospheric pressure-pulsed discharge, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 2591–2601.
112. C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, and M. Mercier-Bonin, Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) S35–S39.
113. B. Despax and P. Raynaud, Deposition of ‘Polysiloxane’ Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 127–134.

Etude bibliographique

114. K. Vasilev, L. Britcher, A. Casanal, and H. J. Griesser, Solvent-induced porosity in ultrathin amine plasma polymer coatings, *J. Phys. Chem. B.*, 112 (2008) 10915–10921.
115. Henderson, Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 720–724.
116. S. Candan, A. Beck, L. O’Tool, and R. D. Short, Effects of ‘processing parameters’ in plasma deposition: Acrylic acid revisited, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 16 (1998) 1702.
117. F. Palumbo, P. Favia, A. Rinaldi, M. Vulpio, and R. Agostino, PE-CVD of Organic Thin Films with Controlled Surface Concentration of Carboxylic Groups, *Plasma Polym.* 4 (1999) 133–145.
118. P. Favia, E. Sardella, R. Gristina, A. Milella, and R. Agostino, Functionalization of Biomedical Polymers by Means of Plasma Processes : Plasma Treated Polymers with Limited Hydrophobic recovery and PE-CVD of -COOH Functional Coatings, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 15 (2002) 341–350.
119. M. Donegan and D. P. Dowling, Protein adhesion on water stable atmospheric plasma deposited acrylic acid coatings, *Surf. Coatings Technol.* 234 (2013) 53–59.
120. L. C. Lopez, R. Gristina, G. Ceccone, F. Rossi, P. Favia, and R. D’Agostino, Immobilization of RGD peptides on stable plasma-deposited acrylic acid coatings for biomedical devices, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1000–1004.
121. E. Dayss, G. Leps, and J. Meinhhardt, Surface modification for improved adhesion of a polymer–metal compound, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 986–990.
122. L. Detomaso, R. Gristina, G. S. Senesi, R. D’Agostino, and P. Favia, Stable plasma-

Etude bibliographique

- deposited acrylic acid surfaces for cell culture applications, *Biomaterials.*, 26 (2005) 3831–3841.
123. P. Favia, R. d'Agostino, and F. Palumbo, Grafting of chemical groups onto polymers by means of RF plasma treatments: A technology for biomedical applications, *J. Phys. IV.*, 7 (1997) 199–208.
124. U. Lappan, M. Nitschke, D. Pleul, F. Simon, and S. Uhlmann, Polyelectrolyte Adsorption on NH₃-Plasma-Treated Poly (tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene),, 6 (2002) 211–220.
125. M. Creatore, P. Favia, G. Tenuto, A. Valentini, and R. D'Agostino, NH₃ Plasma Treatments of PET for Enhancing Aluminum Adhesion, *Plasmas Polym.* 5 (2000) 201–218.
126. M. Touzin, P. Chevallier, F. Lewis, S. Turgeon, S. Holvoet, G. Laroche, and D. Mantovani, Study on the stability of plasma-polymerized fluorocarbon ultra-thin coatings on stainless steel in water, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 4884–4891.
127. A. Fahmy, W. H. Eisa, M. Yosef, and A. Hassan, Ultra-Thin Films of Poly (acrylic acid)/Silver Nanocomposite Coatings for Antimicrobial Applications, (2016).
128. A. Fahmy, J. Friedrich, F. Poncin-Epaillard, and D. Debarnot, Plasma polymerized allyl alcohol/O₂ thin films embedded with silver nanoparticles, *Thin Solid Films.*, 616 (2016) 339–347.
129. W. Zhang, Y.-H. Zhang, J.-H. Ji, J. Zhao, Q. Yan, and P. K. Chu, Antimicrobial properties of copper plasma-modified polyethylene, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 7441–7445.

Etude bibliographique

130. A. Khan, M. H. Shah, M. Nauman, I. Hakim, G. Shahid, P. Niaz, H. Sethi, S. Aziz, and M. Arabdin, Clinical manifestations of patients with Systemic Lupus Erythematosus (SLE) in Khyber Pakhtunkhwa, *J. Pak. Med. Assoc.* 67 (2017) 1180–1185.
131. J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2346–2353.
132. C. Damm, H. Münstedt, and A. Rösch, Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6067–6073.
133. F. Zeng, C. Hou, S. Wu, X. Liu, Z. Tong, and S. Yu, Silver nanoparticles directly formed on natural macroporous matrix and their anti-microbial activities, *Nanotechnology*, 18 (2007).
134. C. Walter, V. BrÄser, A. Quade, and K.-D. Weltmann, Structural Investigations of Composites Produced from Copper and Polypyrrole with a Dual PVD/PE-CVD Process, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009).
135. J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 78 (2006) 15–27.
136. S. Sharma, C. Nirke, S. Pethkar, and A. A. Athawale, Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite, *Sensors Actuators B Chem.* 85 (2002) 131–136.
137. U. V. Patil, N. S. Ramgir, N. Karmakar, A. Bhogale, A. K. Debnath, D. K. Aswal, S. K. Gupta, and D. C. Kothari, Room temperature ammonia sensor based on copper nanoparticle intercalated polyaniline nanocomposite thin films, *Appl. Surf. Sci.* 339 (2015) 69–74.

Etude bibliographique

138. A. Choudhury, Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity, *Sensors Actuators B Chem.* 138 (2009) 318–325.
139. Z.-F. Li, F. D. Blum, M. F. Bertino, and C.-S. Kim, Amplified response and enhanced selectivity of metal-PANI fiber composite based vapor sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 161 (2012) 390–395.
140. T. Mérian, D. Debarnot, V. Rouessac, and F. Poncin-Epaillard, Ammonia absorption study of pulsed-plasma polyaniline by quartz crystal microgravimetry and UV/vis spectrometry, *Talanta.*, 81 (2010) 602–608.
141. A. Airoudj, D. Debarnot, B. Bêche, and F. Poncin-Epaillard, Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite, *Talanta.*, 77 (2009) 1590–1596.

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre sera composé de deux principales parties. Dans un premier temps, les techniques d'élaboration des matériaux composites polymère/métal sont présentées : le polymère est tout d'abord synthétisé par voie plasma puis imprégné dans une solution de sel métallique, suivie par une étape de réduction. La seconde partie sera consacrée aux différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux composites.

II.2 Synthèse des matériaux composites polymère/métal

II.2.1 Synthèse des polymères par voie plasma

II.2.1.1 Description du réacteur et définition des paramètres plasma en mode pulsé

Les polymères et les copolymères plasma synthétisés dans ce travail de thèse ont été réalisés à l'aide d'un réacteur plasma (MG300S, Plassys) RF (13.5MHz) à couplage capacitif situé dans le laboratoire plasma de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM). La Figure 1 (à gauche) présente de façon schématique le réacteur plasma constitué d'un sas, d'une enceinte, d'un système de pompage, d'un générateur et d'une ligne d'arrivée des gaz permettant aussi l'introduction dans l'enceinte des vapeurs des monomères liquides. Une photo (à droite) est prise durant une copolymérisation montrant l'enceinte sur laquelle sont branchés deux tubes contenant les précurseurs liquides. Cette enceinte cylindrique comporte deux électrodes horizontales d'un diamètre de 30 cm, d'une épaisseur de 1 cm et séparées de 5 cm, et dont l'ensemble est en aluminium. Les vannes situées sur la ligne de gaz entre les tubes et le réacteur s'ouvrent manuellement, permettant l'introduction du monomère dans l'enceinte. Un générateur RF (Advanced Energy, Cesar 133) est utilisé pour déclencher la polymérisation plasma, avec un réglage manuel de l'accord d'impédance qui permet de minimiser la puissance réfléchie. La procédure d'un dépôt plasma est ainsi décrite : les

Partie expérimentale

différents types de substrat sont déposés sur le porte-substrat et introduits via le sas dans l'enceinte du réacteur à l'aide d'une canne de transfert. Le porte-substrat est déposé sur l'électrode inférieure reliée au générateur RF. Le pompage turbomoléculaire est par la suite amorcé jusqu'à l'obtention d'une pression de l'ordre de 7.10^{-6} torr. Lorsque la pression est atteinte, le processus peut être lancé, en fixant la pression de travail désirée (0,02 torr dans notre cas) et qui est programmée informatiquement. Ensuite, on ouvre la vanne du monomère et on attend que la pression de vapeur dans l'enceinte soit stable pour générer le plasma. Pour la copolymérisation, une forte pression est fixée au début, ensuite on ouvre partiellement la vanne du premier monomère (noté A), et on note la valeur de la pression affichée une fois qu'elle est stable, puis on ouvre la vanne du deuxième monomère. Au final, une pression totale (pT) est obtenue. Le pourcentage du monomère A dans le copolymère est obtenu suivant la relation :

$$\%A = \frac{pA}{pA + pB} \times 100 = \frac{pA}{pT} \times 100$$

pA = pression partielle notée pour le monomère A

pB = pression partielle pour le monomère B obtenue par $pT-pA$

pT = pression totale

Avant de lancer la copolymérisation la pression de travail est refixée à 0,02 torr.

Partie expérimentale

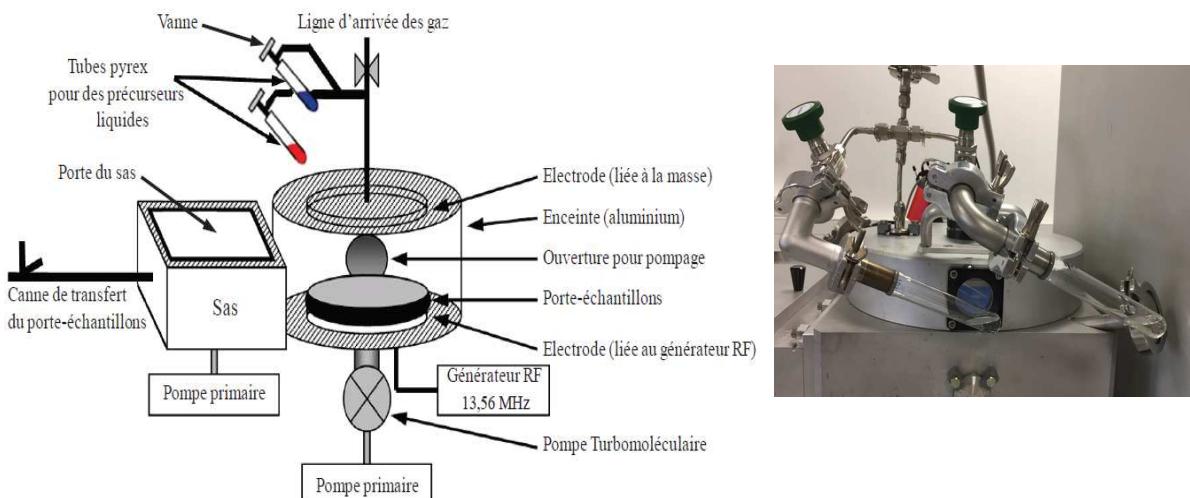


Figure 1. Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du réacteur plasma (MG300S, Plassys) RF (13.5 MHz).

On distingue deux modes de polymérisation, mode continu et pulsé. Le mode pulsé est utilisé afin de mieux conserver la structure chimique et morphologique des films polymères et copolymères. En plus du temps de polymérisation, différents paramètres expérimentaux sont à régler lors d'un dépôt en mode pulsé :

- La puissance de la décharge P (W)
- Le time on (t_{on}) et le time off (t_{off}) : t_{on} représente le temps de décharge et t_{off} le temps de post-décharge.
- Le duty cycle (D.C.) : est défini comme étant le rapport du temps de décharge sur la période. Il représente en pourcentage, la durée d'existence du plasma sur le dépôt.
$$\text{Duty cycle (\%)} = t_{on}/T = t_{on}/(t_{on}+t_{off})$$
- La fréquence du pulse (f) : est l'inverse de la somme du t_{on} et t_{off} .
$$\text{Fréquence (Hz)} = 1/(t_{on}+t_{off})$$

Partie expérimentale

Après chaque (co)polymérisation plasma, l'enceinte et le porte-échantillon sont nettoyés par un plasma d'argon de 10 min suivi de 20 min d'un plasma oxygène à une pression de 0,02 Torr et une puissance de 100 W en mode continu.

II.2.1.2 Les substrats et les précurseurs utilisés

Les films (co)polymères plasma peuvent être déposés sur tout type de substrat, en fonction des techniques de caractérisation employées (Tableau 1). Afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes, un nettoyage préliminaire des différents substrats est nécessaire.

Tableau 1. Type des substrats utilisés, procédure de nettoyage et techniques de caractérisation.

Type de substrat	Procédure de nettoyage	Technique de caractérisation
Pastille de KBr	-	
Polypropylène	Coupés à la taille voulue, immergés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 min, ensuite rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé et finalement traités par UV-ozoneur pendant 10 min.	Spectroscopie IRTF
Lame de verre	Coupées et nettoyées en deux étapes en plongeant dans de l'éthanol puis dans de l'acétone sous ultrasons pendant 10 min. Après chaque étape, les lames sont rincées à l'eau distillée et séchées à l'air comprimé, puis traitées par UV-ozoneur.	Spectroscopie UV-visible
Wafer de silicium	Coupés et nettoyés en deux étapes en plongeant dans de l'éthanol sous ultrasons pendant 10 min puis trempés	AFM

Partie expérimentale

	dans une solution piranha obtenue par mélange de 70% H ₂ SO ₄ et 30% H ₂ O ₂ pendant 10 min. Après chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau distillée et séchées à l'air comprimé, puis traitées par UV-ozoneur.	
Grille en Nickel	-	MET

Nous avons utilisé trois monomères liquides contenant des groupements chimiques différents, trois sels métalliques (sous forme de poudre) plus ou moins oxydables et un agent réducteur fort. Les caractéristiques physico-chimiques de ces produits sont indiquées dans les Tableau 2, et Tableau 3, respectivement.

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques des monomères.

Nom	Alcool allylique	Aniline	1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène
Nom usuel	AAl	ANi	HDFD
Formule brut	C ₃ H ₆ O	C ₆ H ₇ N	C ₁₀ H ₃ F ₁₇
Formule			
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Masse molaire (g/mol)	58,08	93,13	446,1
Température d'ébullition (°C)	96-98	184	146-149
Densité (g/cm ³)	0,854	1,022	1,677
Pureté (%)	98,5	99,5	99
Température d'utilisation de précurseur (°C)	Bain de glace	Eau tiède (30 °C)	Bain de glace

Partie expérimentale

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des sels métalliques et de l'agent réducteur.

Nom	Nitrate d'argent	Nitrate de cuivre (II) hémipentahydraté	Chlorure d'étain (II) dihydraté	Borohydrure de sodium
Formule brute	AgNO_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4
Fournisseur	Fisher	Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Masse molaire (g/mol)	169,87	232,59	225,65	37,83
Pureté (%)	Donnée non indiquée	99,99	96	96

II.2.2 Formation des matériaux composites par addition *ex-situ* des ions métalliques

La synthèse des matériaux composites polymère plasma/métal adoptée dans ce travail de thèse est une synthèse en trois étapes. La première est la préparation de la matrice polymère par voie plasma décrite avant. La deuxième étape consiste à imprégner immédiatement le film polymère dans la solution métallique maintenue sous agitation. Le film est ensuite rincé à l'eau ultrapure à plusieurs reprises et séché à l'air comprimé. Pour une réduction complète des ions métalliques, le film est plongé dans une solution réductrice de NaBH_4 , puis rincé et séché. La Figure 2 montre la procédure de synthèse des différents matériaux composites après la sortie des polymères du réacteur plasma.

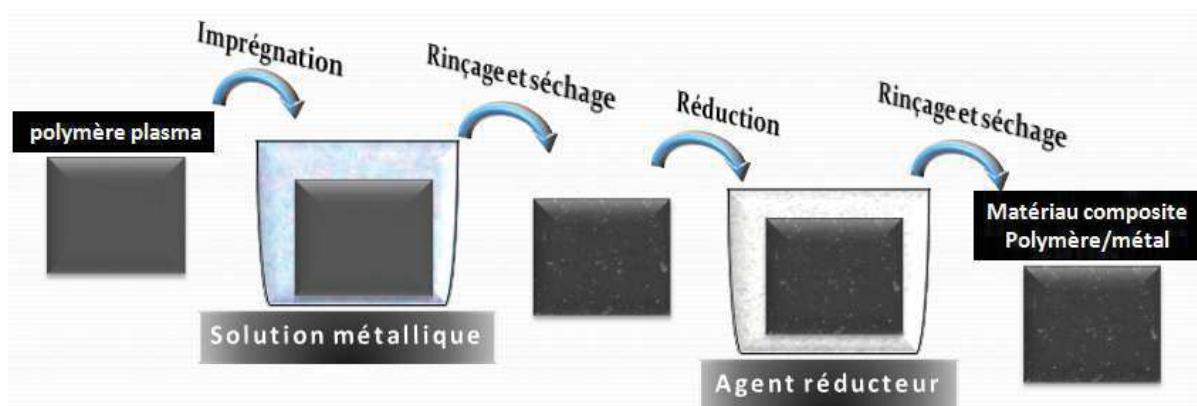


Figure 2. Schéma représentatif du processus de synthèse des matériaux composites polymère plasma/métal.

II.3 Caractérisation des matériaux composites (co)polymère plasma/métal

II.3.1 Mesures des angles de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle θ de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide et de différencier la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface en mesurant simplement l'angle de mouillage de la goutte sur la surface (Figure 3).

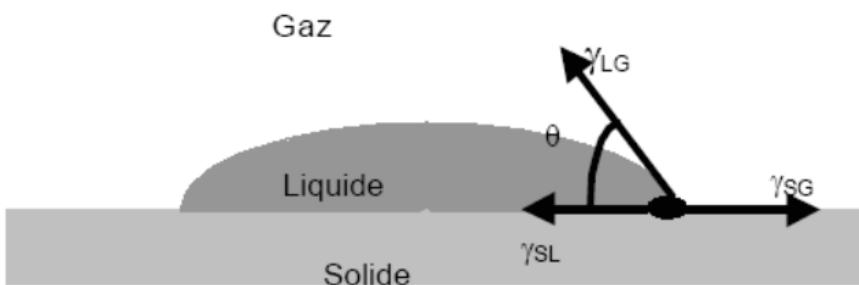


Figure 3. Principe de mesure de l'angle de contact (Modèle de Young), avec γ_{SL} : énergie interfaciale solide-liquide, γ_{LG} : énergie de surface du liquide, γ_{SG} : énergie de surface du solide, et θ : angle de contact.

Pour éviter les contaminations des surfaces, les mesures des angles de contact ont été réalisées directement après la synthèse des polymères et des matériaux composites, dans le laboratoire plasma de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM). Le dispositif utilisé pour la mesure des angles de contact est un goniomètre Ramé-Hart NRL modèle 100-00-230 équipé :

- d'une plate-forme inclinable avec 2 degrés de liberté (latéralement et verticalement),

Partie expérimentale

- d'une lunette optique avec un objectif de grossissement x23,
- d'une source lumineuse (lumière verte) utilisée comme système d'éclairage.

Dans notre étude, nous avons utilisé de l'eau ultrapure comme solvant polaire pour les différentes mesures d'angles de contact. Sur la surface des échantillons, une goutte d'eau formée à l'extrémité d'une microseringue comportant des graduations de 1 µL, est déposée. Afin d'évaluer la reproductibilité, chaque valeur d'angle de contact est la moyenne d'au moins 6 mesures correspondant à 3 gouttes différentes d'un volume de 3 µL.

II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à transmission et à réflexion

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible <10 µm), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersées dans une pastille de KBr) : montage en transmission.

Dans ce travail, les analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF ont été réalisées en mode transmission (Figure 4-a) avec un spectromètre VERTEX 70V (Bruker) muni d'une lampe Globar (moyen IR : 400 à 7000 cm⁻¹), d'une séparatrice KBr et d'un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée). Les (co)polymères ont été déposés

Partie expérimentale

directement sur des pastilles de KBr préalablement réalisées en pressant pendant une minute à environ 10 tonnes, 110 mg de KBr (bromure de potassium, 99,99%, Sigma-aldrich) dans un moule en acier inoxydable. Tous les spectres IR-TF ont été normés en épaisseur. Nous avons également effectué des analyses IR par réflexion totale atténuée ATR pour étudier les différents matériaux composites déposés sur des films de polypropylène (Figure 4-b). Dans cette méthode, le faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal transparent en IR et avec un indice de réfraction élevé (diamant, Ge, ...). Le faisceau IR est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé vers le détecteur. Afin que le détecteur reçoive un signal, il faut que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal. Du fait des conditions de continuité du champ électrique, la réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescante.

En ATR, la profondeur de pénétration du faisceau est de l'ordre de 1 à 2 μm dans l'échantillon. Toutes les mesures IR-TF ont été effectuées entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} sur 32 scans.

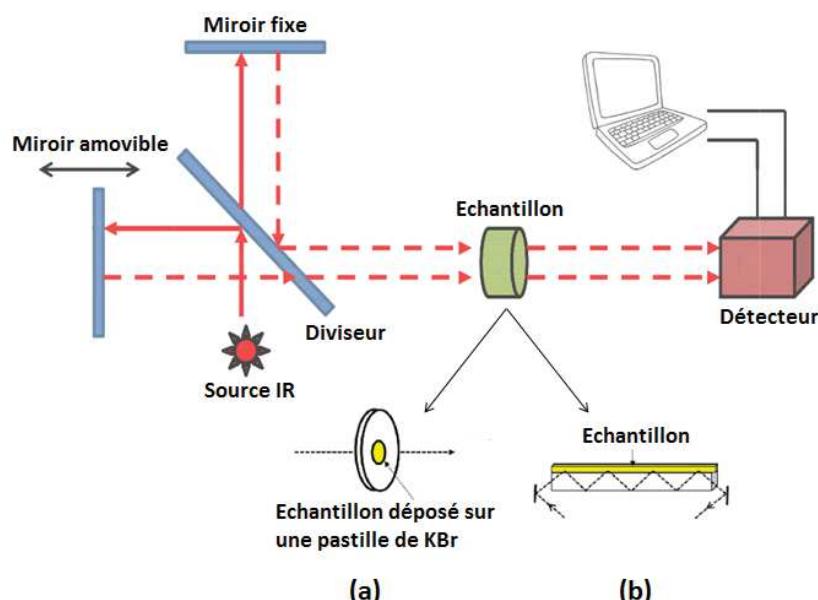


Figure 4. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission et réflexion.

II.3.3 Spectroscopie d'absorption Ultraviolet-Visible

L'analyse par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) s'avère utile pour la caractérisation des matériaux synthétisés, mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-340 nm), ou du visible (400-800 nm). Le spectromètre utilisé est à double faisceau Cary 100 (Varian), possédant une lampe au deutérium pour l'UV et une lampe au tungstène pour le visible. Les mesures d'absorbance ont été effectuées sur des films polymères et composites déposés sur des lames de verre de dimensions (40x25x1 mm), une lame de verre est mise en référence. La source émet de la lumière polychromatique et le rôle du monochromateur est d'extraire de ce rayonnement émis, un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde est spécifique. À la sortie du monochromateur, le faisceau initial est divisé en deux faisceaux de même intensité, l'un traversant la référence et l'autre l'échantillon (Figure 5). Les deux faisceaux arrivent au détecteur qui convertit le signal optique en signal électrique, qui est ensuite transmis vers l'ordinateur et traité par le logiciel Cary WinUV. La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-Vis, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} (nm) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon lc$$

- $\log (I_0/I)$ est appelé absorbance (A), avec I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité transmise
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée
- l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de l'échantillon)
- c est la concentration des espèces absorbantes

Partie expérimentale

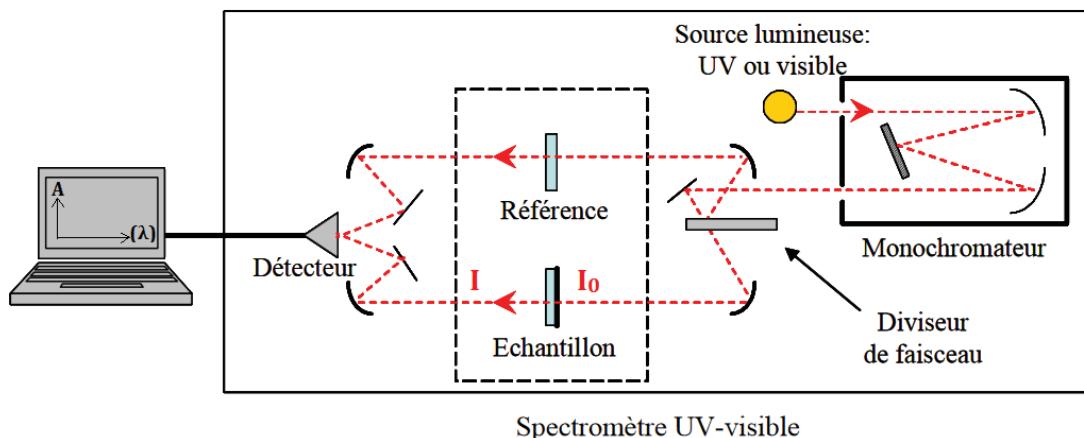


Figure 5. Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Vis à double faisceau.

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions, les métaux ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Le résultat est un spectre avec les pics aux longueurs d'onde absorbées.

II.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

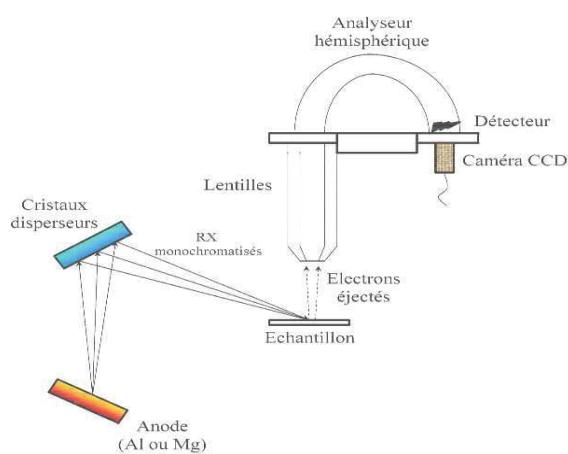
La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy), appelée aussi ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse d'extrême surface (de 0,5 à 10 nm) permettant d'explorer la structure chimique des matériaux. Elle est basée sur l'effet photoélectrique qui consiste en l'éjection d'un électron de cœur ou de valence d'un échantillon soumis à un rayonnement de photons X d'énergie $h\nu$ (Figure 6-a). Les photoélectrons émis avec une énergie cinétique spécifique E_c sont alors collectés et analysés. Lors de son éjection, l'électron peut subir des collisions inélastiques dans le matériau jusqu'à la perte totale de son énergie. C'est pour cela que ce sont uniquement les photoélectrons proches de la surface de l'échantillon qui pourront être collectés. Chaque énergie de liaison est spécifique d'un niveau de cœur d'un élément ce qui permet de les identifier sur un spectre XPS et de les quantifier. L'application de la loi de

Partie expérimentale

conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_c à l'énergie de liaison E_l par la relation :

$$hv = E_c + E_l$$

Le spectromètre XPS utilisé est Axis Nova (Kratos) situé à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes (Figure 6-b), muni de deux chambres indépendantes dont une (SEC-Sample Entry Chamber) sert à introduire l'échantillon qui est transféré à l'aide d'un système automatisé dans l'autre (SAC-Sample Analysis Chamber). La sonde de rayons X est une anode d'aluminium monochromatique.



(a)



(b)

Figure 6. (a) Schéma du principe de mesure XPS, et (b) le spectromètre Axis Nova (Kratos) utilisé.

L'acquisition des spectres larges est faite dans le domaine d'énergies de liaison 0 et 1200 eV. Pour les spectres à haute résolution (spectres de zones), les bornes ont été déterminées individuellement de telle façon que chaque zone ait une intensité au moins 10000 afin d'assurer un bon rapport signal-bruit. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour le traitement des spectres, la décomposition des pics, la quantification etc. La composante C-C, C-H de C1s à

Partie expérimentale

285 eV est utilisée pour corriger l'effet de charge. La forme des pics choisie est de type Gaussien (70%)/Lorentzien (30%).

II.3.5 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de l'AFM est basé sur la mesure des forces d'interaction entre une sonde (pointe) de très petite dimension (rayon de courbure ~10 nm) et la surface de l'échantillon. Les forces mises en jeu sont des interactions de type Van der Waals, répulsives à très courte distance (répulsion électrostatique des nuages électroniques) et attractives à plus longue portée (1-10 nm), auxquelles peuvent se rajouter d'autres types d'interactions comme par exemple des forces électrostatiques, capillaires, ou d'adhésion moléculaire. D'un point de vue expérimental, la pointe est solidaire d'un micro levier (appelé aussi cantilever) et est approchée au voisinage de la surface. Les déflections du levier induites par les forces s'exerçant entre la pointe et la surface sont détectées par la mesure du déplacement d'un spot laser sur un photodétecteur (Figure 7). Le détecteur est une photodiode à quatre quadrants qui permet une détection des déplacements verticaux (perpendiculaire à la surface) et latéraux (torsion) du micro levier. La pointe est déplacée à l'aide d'un système de céramiques piézoélectriques qui permet d'ajuster la distance entre la pointe et la surface (hauteur z) et de positionner la pointe dans un plan (x, y) parallèle à la surface.

Différents modes de mesure peuvent être utilisés : le mode contact, non contact, et contact intermittent. Le mode contact intermittent ou "Tapping modeTM" est celui adapté dans ce travail de thèse qui permet d'éviter ou de limiter le contact pointe-surface et donc un endommagement et/ou une modification des surfaces. Ce mode consiste à mettre en oscillation le système pointe-levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Au cours du balayage, la boucle de rétroaction ajuste la hauteur de l'échantillon pour maintenir l'amplitude de vibration constante. Une image topographique est ainsi créée. L'AFM permet donc d'obtenir une image de la morphologie de la surface, et il est également possible de

Partie expérimentale

déterminer la rugosité ainsi que l'épaisseur des films. De nombreuses définitions peuvent rendre compte de la rugosité. Celle que nous utilisons est la rugosité moyenne quadratique (R_q) définie par la moyenne quadratique des écarts de hauteur (r) sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne (N) selon l'équation suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}$$

Les valeurs de R_q sont obtenues à l'aide du logiciel de traitement d'images AFM : Gwyddion. Des mesures profilométriques ont permis de mesurer l'épaisseur de la couche polymère par différence entre la zone masquée avec un ruban adhésif (scotch) pendant la polymérisation et la zone non masquée adjacente.

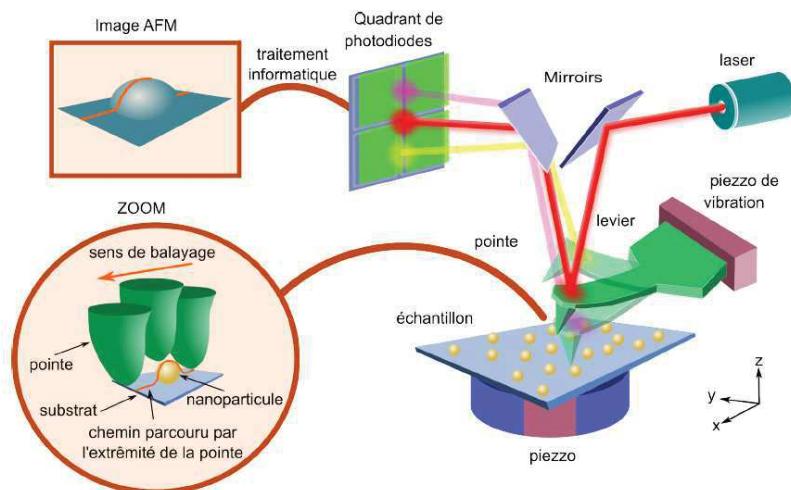


Figure 7. Système de fonctionnement de la microscopie à force atomique.

L'étude par AFM a été réalisée au sein de l'IUT-Mesures Physiques du Mans. Le microscope utilisé est de type Bruker-Innova. Les conditions opératoires ont été fixées à une fréquence de scan de 0,5 Hz, et 512 prises sur 512 lignes.

II.3.6 Microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction d'aire sélectionnée des électrons (SAED)

La microscopie électronique en transmission possède l'avantage de permettre une visualisation directe des nanoparticules métalliques difficilement observables en microscopie électronique à balayage (MEB), et c'est ce qui en fait son grand attrait (le grossissement pouvant atteindre 5.10^6). Les interactions électron-matière sont la base de la microscopie électronique en transmission. Dans le cas présent, on s'intéresse principalement aux électrons ayant subi des interactions élastiques et qui ont traversé l'échantillon.

La colonne sous vide d'un microscope (Figure 8) est constituée d'une source d'électrons, de lentilles condenseurs, d'un porte-échantillon, d'une lentille objectif, de plusieurs lentilles intermédiaires et de lentilles de projection, ainsi que de différents systèmes d'observation et d'enregistrement des clichés. Un microscope électronique de type STEM 2100 (JEOL)-IMMM équipé d'un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS), et d'une diffraction d'aire sélectionnée des électrons (SAED) a été employé pour l'acquisition des images et des données. Cette technique consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons extrait par chauffage du filament d'hexaborure de lanthane, LaB₆. Les électrons émis sont accélérés au niveau du canon par une haute tension (200 kV). Les lentilles condenseurs focalisent le faisceau et la lentille objectif permet de former une première image de l'objet. Les lentilles intermédiaires agrandissent cette 1ère image et les lentilles projectrices projettent l'image agrandie de l'objet sur l'écran fluorescent. Deux caméras Gatan permettent ensuite d'enregistrer les images obtenues. L'image formée est une image stigmatique formée simultanément en tous les points par focalisation, selon les lois de l'optique classique.

Partie expérimentale

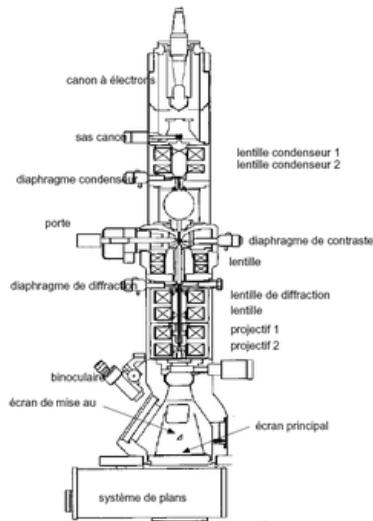


Figure 8. Schéma de principe d'un MET

Les polymères plasma ont été déposés sur des grilles en Nickel de type Formvar/carbon film (200 mesh, Ni, USA / Canada) de façon à obtenir une épaisseur <100 nm, puis imprégnés dans les différentes solutions métalliques et réductrice. Différentes zones ont été observées en MET pour chaque échantillon, au moyen de 7 zones à différents grossissements. La présence des éléments chimiques des échantillons est identifiée par analyse EDS. L'utilisation simultanée du MET et de l'EDS permet l'acquisition de cartographies chimiques des éléments présents sur une zone donnée.

La cristallinité d'un matériau est vérifiée par la diffraction d'électrons d'une région sélectionnée (SAED). Les distances de diffraction en rayon mesurées sur les images SAED sont liées aux distances interréticulaires d_{hkl} par la relation :

$$d_m = K/R_m$$

Où K est la constante de diffraction, R_m est le rayon mesuré sur le SAED, d_m est la distance réticulaire correspondant au R_m . Ces valeurs sont ensuite comparées aux valeurs données par la base standard (ICDD).

II.3.7 Dopage et caractérisation des couches sensibles sous ammoniac

Les couches de pp-ANi et pp-ANi/Ag/NaBH₄ doivent être dopées avant utilisation en tant que couche sensible. Dans ce travail de thèse, le dopage oxydant (type p) avec du diiode (I₂) (99.8%, Aldrich) a été expérimenté pour réaliser des couches sensibles à l'ammoniac (NH₃). L'installation utilisée pour le dopage est schématisée sur la Figure 9 (a). Il s'agit d'un dopage *ex-situ*, c'est-à-dire qu'il se fait hors du réacteur. La poudre de I₂ (environ 0,2g) est déposée au milieu du cristallisoir renversé, contenant les échantillons à doper. Avant dopage, les films sont de couleur jaune pâle (pp-ANi/Ag/NaBH₄ plus foncé que pp-ANi), mais après 24h de dopage, ils deviennent marron-orangé (Figure 9 (b)). Lors du dopage, le diiode s'évapore et les échantillons réagissent avec ces vapeurs, ce qui conduit à ce changement de coloration, montrant ainsi son efficacité.

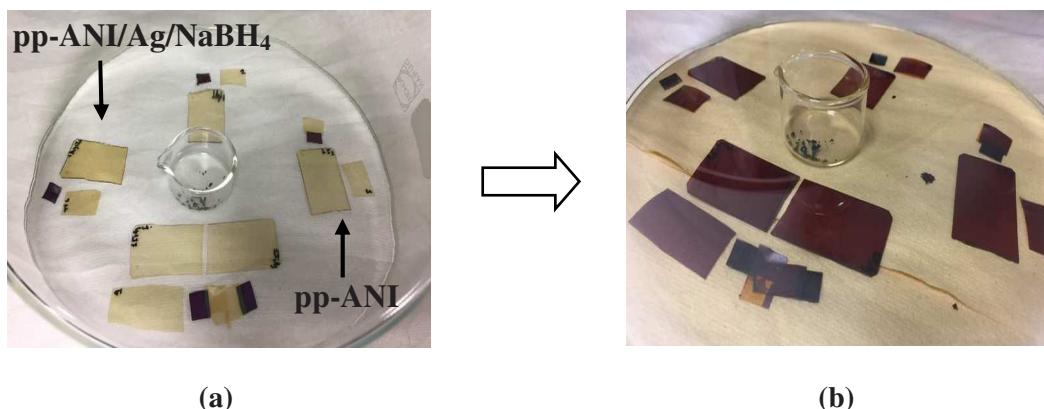


Figure 9. Photographies de films de pp-ANi et pp-ANi/Ag/NaBH₄ (a) avant dopage, et (b) après dopage 24h I₂.

En vue de mesurer la variation en absorbance d'une couche sensible lors de son exposition à l'ammoniac et ainsi déterminer sa sensibilité, un dispositif spécial s'adaptant au spectromètre UV-visible présenté plus tôt a été mis au point au laboratoire. Il est composé d'une cellule étanche et d'un système de dilution des gaz. Dans cette étude, le spectromètre Cary 100 (Varian) est utilisé en mode simple faisceau. La Figure 10 présente schématiquement le dispositif global de détection.

Partie expérimentale

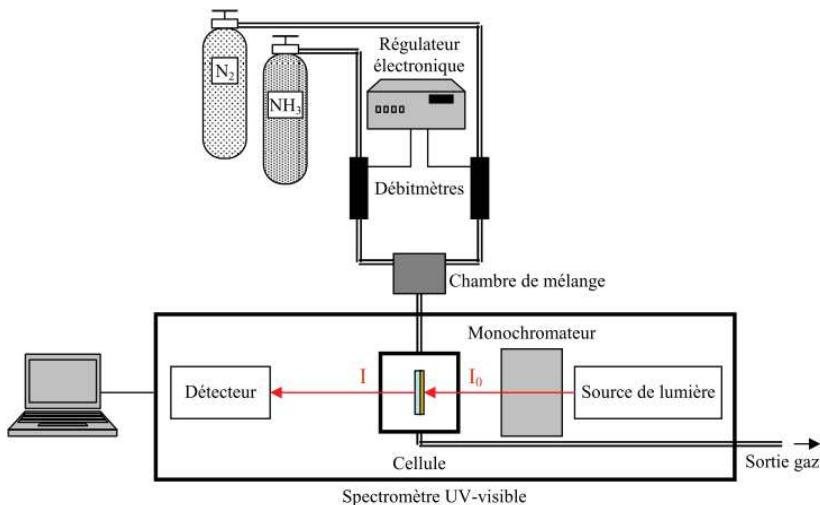


Figure 10. Schéma global du système de détection optique.

La cellule contenant l'échantillon est disposée sur le chemin optique du faisceau dans l'enceinte du spectromètre UV-visible. La Figure 11 présente les différents éléments constituant cette cellule. Elle comporte deux fenêtres optiques pour le passage du faisceau d'analyse à travers l'échantillon, deux embouts pour l'arrivée et la sortie du (ou des) gaz de la cellule et un couvercle pour l'introduction de l'échantillon. Le joint présent sur le couvercle permet une bonne étanchéité de la cellule.

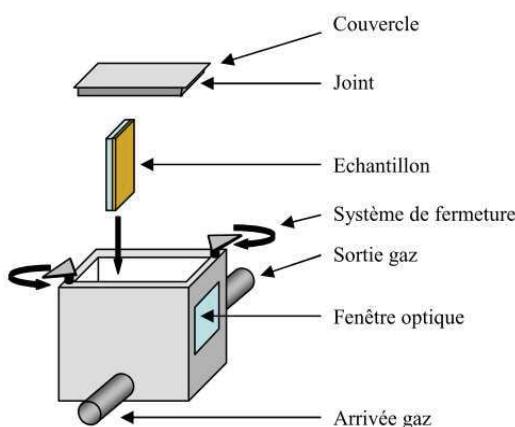


Figure 11. Schéma de la cellule utilisée pour les mesures optiques d'exposition à l'ammoniac.

La cellule est reliée au système de dilution des gaz. Deux débitmètres (BROOKS INSTRUMENT et Bronkhorst HI-TEC), un pour l'azote (Air Liquide) et l'autre pour

Partie expérimentale

l'ammoniac (Air Liquide), respectivement, contrôlés électroniquement (contrôleur Bronkhorst, HI-TEC) régulent les débits respectifs des gaz. Les gaz passent par une chambre de mélange avant de pénétrer dans la cellule. L'azote permet à la fois de diluer l'ammoniac pour obtenir la concentration d'ammoniac voulue et de régénérer la couche sensible après exposition à l'ammoniac.

La concentration en NH₃ est obtenue par le rapport du débit de NH₃ (D_{NH₃}) sur la somme des débits de NH₃ et de N₂ (D_{N₂}) selon la relation suivante :

$$[\text{NH}_3] \text{ (ppm)} = \left(\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{NH}_3} + D_{\text{N}_2}} \right) \times 10^6$$

Les débitmètres sont calibrés sur une pleine échelle de 2,32 sccm pour NH₃ et 500 sccm pour N₂. La concentration minimale en NH₃ (ppm) accessible pour l'expérience est égale à 92 ppm et celle maximale est à 4618 ppm. Les mesures de variation de l'absorbance ont été effectuées à une longueur d'onde de 430 nm, à température ambiante et à pression atmosphérique.

Chapitre III

**“Distribution of metal nanoparticles in a plasma polymer matrix according
to the structure of the polymer and the nature of the metal”**

Les chapitres III, IV, et V présentent l'ensemble des résultats obtenus avec leurs propres interprétations et discussions et portent sur l'étude de la structure chimique et morphologique des matériaux composites hybrides de type (co)polymère plasma / métal selon différents paramètres.

Avant tout, il est nécessaire de définir les matériaux hybrides. Ils sont composés d'éléments de différentes natures, dans notre cas d'une matrice organique (polymère) et de particules minérales, ici, métalliques.

Le chapitre III, présenté sous forme d'un article, porte sur la dépendance des propriétés chimiques et morphologiques de ces matériaux composites à base du polyalcool allylique comme matrice polymère vis-à-vis :

- des conditions d'imprégnation et de réduction, en faisant varier le temps d'imprégnation et de réduction à une concentration en sel métallique fixe. Cette concentration a été optimisée après une étude de l'influence de la concentration en sel métallique sur la quantité de nanoparticules métalliques introduite et qui est présentée en annexe 1. Pour cette étude, la solution métallique à base d'argent est choisie due à la caractérisation facile de la bande de résonance des plasmons de surface des NPsAg.
- de la structure chimique et morphologique du polymère plasma, en faisant varier les différents paramètres expérimentaux tels que le temps de polymérisation, la puissance, et le temps de décharge. Le temps de post décharge a aussi une grande influence sur la structure chimique et morphologique du composite : l'influence de ce paramètre est présentée en annexe 2.
- de la nature des métaux, en choisissant trois métaux qui sont plus ou moins résistants à l'oxydation : l'argent, le cuivre et l'étain.

L'intérêt de ces métaux est la diversité de leurs applications dans différents domaines tels que le domaine biologique, électrique, transistors, cellules photovoltaïques, etc.

La question qui peut se poser : comment sont distribuées les NPsM dans le polymère plasma? en surface ou en volume? La réponse à cette question est montrée en annexe 3.

**Distribution of metal nanoparticles in a plasma polymer matrix according
to the structure of the polymer and the nature of the metal**

A. Mansour, F. Poncin-Epaillard, D. Debarnot*

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

*Corresponding author: Dominique.Debarnot@univ-lemans.fr

Abstract

The amount and distribution of metal nanoparticles in a plasma polymer matrix are studied according to the chemical structure of the polymer and the nature of the metal. The structure of the polymer (polyallylalcohol) is modified by varying the plasma parameters such as polymerization time, input power and discharge time. This study, done with silver, shows that when the polymer contains a lot of functional groups (here hydroxyl ones) with a rough surface, a high amount of silver, homogeneously distributed is inserted into the polymer. Moreover, three metals are studied: Ag, Cu and Sn. A higher quantity of silver and tin ions is inserted into the matrix compared to copper. Finally, two routes for the incorporation of silver nanoparticles are studied where the impregnation with the metallic salts and its reduction are done either in two stages or in one-step with a single solution containing both the metallic salt and the reducing agent. The first method allows obtaining a higher amount of loaded silver with a homogeneous dispersion in the matrix.

Keywords: polymer/metal nanocomposites; plasma polymer; metal distribution.

1. Introduction

Nowadays, plasma polymer nanocomposites consisting of finely dispersed metal nanoparticles into insulating matrix are the focus of much attention because of their specific microstructural, optical and electrical properties allowing a variety of technological applications. Polymers are particularly attractive as dielectric matrices. They are generally low-cost materials, versatile, and can easily be processed into thin films.

A wide range of methods for the synthesis of polymer / metal composites have been reported. Several methods in gas phase have been employed such as the plasma polymerization of organometallic precursors,¹ simultaneous evaporation of metal and polymer or combination of plasma polymerization and metal particle deposition using sputtering from a target^{2,3} or metal evaporation.^{4,5} Other synthetic methods take place in solution through two routes.⁶ One of them consists in depositing the polymer film onto the substrate from a solution; the metal precursor (typically a metal salt) is then introduced into it using metal precursor solution or vapour. In the other way, the polymer and precursor are mixed in solution and deposited onto the substrate. For these two methods, the metal nanoparticles are then *in-situ* generated using chemical reduction⁷ or physical methods such as photoirradiation^{8,9} or thermal treatment^{10,11}. The aqueous solution reduction is widely used because of its simplicity. In our work, we combine the synthesis of the polymer by plasma polymerization followed by the insertion of metal particles by dipping it in a metal salt aqueous solution for at the end be chemically reduced. Some studies have adopted this process of synthesis of composite materials, but they mainly focus on the applications of polymer/metal composites. For example, it has been reported the generation of many antibacterial coatings involving plasma polymerization of monomers and *in situ* synthesis of silver nanoparticles within the polymer films by the chemical reduction of Ag⁺ using NaBH₄.¹²⁻¹⁴

Here, in this work, our goal is to study the dependence of chemical and morphological properties of such composite materials on the chemical structure of the plasma polymer and

the nature of the metal nanoparticles. The objective is to better understand the nanocomposites formation. Plasma-polymerized allyl alcohol (pp-AAl) has been chosen as polymer matrix and silver, copper and tin as metal nanoparticles.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Allyl alcohol monomer (mol. wt = 58.08 g mol⁻¹, purity ≥ 98.5%, Sigma-Aldrich) was used as received. The three metallic salt powders: AgNO₃ (mol. wt = 169.87 g.mol⁻¹, Fisher), Cu(NO₃)₂.2.5H₂O (mol. wt = 232,59 g.mol⁻¹, purity = 99.99%, Aldrich) and SnCl₂. 2H₂O (mol. wt = 225.65 g.mol⁻¹, purity = 96%, Sigma Aldrich) were used without further purification for the preparation of the aqueous metallic solutions. NaBH₄ (mol. wt = 37.83 g.mol⁻¹, purity = 96%, Sigma Aldrich) was used as the reducing agent and doubly distilled water (Millipore, resistivity 18 MΩ.cm) was utilized for preparing all solutions.

2.2. Deposition of plasma-polymerized allyl alcohol (pp-AAl)

The reactor consists of a cylindrical aluminum capacitively coupled chamber with two parallel circular electrodes. When the ultimate pressure in the chamber reached 7.10⁻⁴ Pa, the monomer vapour was introduced into the reactor from a glass container with the liquid monomer (allyl alcohol) placed in an ice bath. During the polymerization process, the monomer vapour pressure into the chamber was maintained at 2.7 Pa. The plasma discharge was then sustained by a radio-frequency (13.56 MHz) generator (Advanced Energy). The substrates (glass slides, silicon (Si), and polypropylene (PP)) were placed on the lower powered electrode. An argon plasma was used before the polymerization process ($P = 100\text{ W}$, $F = 10\text{ sccm}$, $t = 1\text{ min}$) for adhesion improvement on all the substrates. This treatment was performed to clean the substrates of molecular level contaminants^{15,16}. The choice of the

substrate depended on the characterization technique of the composite we wanted to use afterwards (see § 2.4).

In this work, pp-AAI has been synthesized in pulsed plasma mode under different powers (P) (30 W or 70 W) and pulse on-times (t_{on}) (17 or 150 μ s) whereas pulse off-time (t_{off}) was maintained at 17 μ s for all the experiments. Deposition time (t) was between 5 to 30 min.

2.3. Incorporation of silver, copper and tin ions into the pp-AAI coatings

The incorporation of metallic salts into pp-AAI, once deposited onto the substrate, has been realized using two routes. One of them, called one-step method, consisted of dipping the polymer film into an aqueous solution composed of the metallic salt (0.1M) during 3 h, followed by a simultaneous addition of the reducing agent (NaBH₄, 0.1M) to the mixture during 1 h at room temperature under continuous stirring. Then, the composites were rinsed with distilled water and dried with air. The other method, called two-step method, consisted of dipping the polymer matrix first into the aqueous metallic solutions (0.1M) at room temperature. Subsequently, the reduction of the metal ions embedded in the polymer coating was initiated by dipping it into 0.1M NaBH₄ aqueous solution at room temperature under continuous and constant stirring in a dark place. Between each step, the composites were rinsed with distilled water and dried with air. For this second method, the times of impregnation and reduction have been optimized in the “results and discussion” part, paragraph 3.1. A schematic diagram in figure 1 summarizes the two ways used for the elaboration of the composite films. Figure 2 shows the color change of the pp-AAI matrix deposited on a glass substrate, after impregnation in the silver salt and then reduction in NaBH₄.

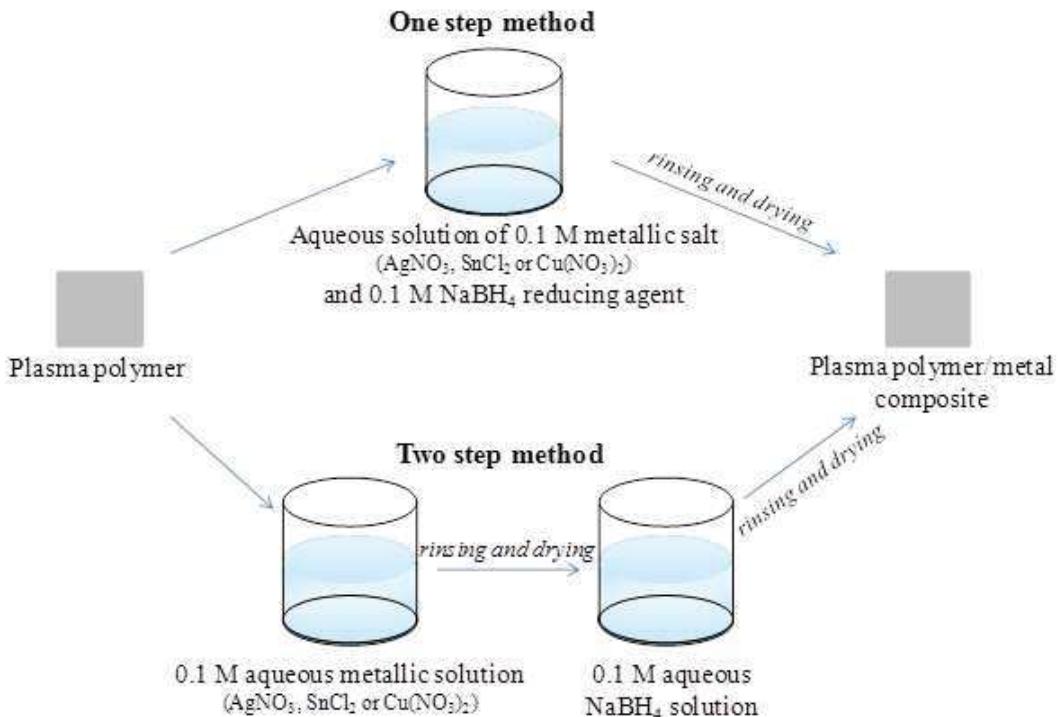


Figure 1. Schematic diagram of the two routes used for the elaboration of the composite film.

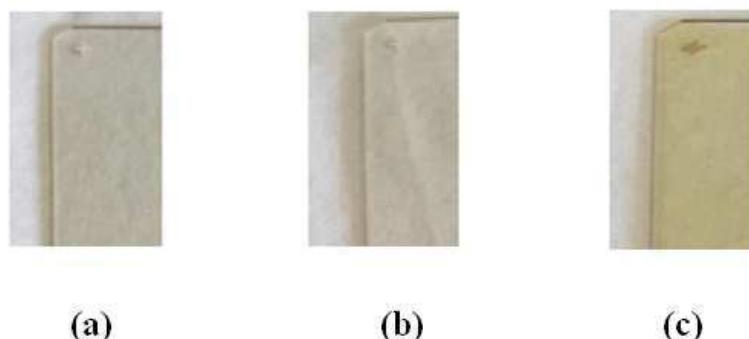


Figure 2. Photographs of (a) pp-AAl, (b) pp-AAl/ AgNO_3 (c) pp-AAl/ $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$, deposited on a glass substrate.

2.4. Characterization techniques

Polymer and composites were characterized using different analytical and morphological techniques.

2.4.1. Water contact angle measurements

Water contact angles (WCA) were measured onto the coated glass slides (Thermo scientific, Superfrost ultra plus) with a Ramé-Hart NRL goniometer instrument at room temperature. Static water contact angles goniometry was performed to get an idea about the progress of surface modification before and after addition of metallic ions. The use of water to measure the contact angle gives direct information on the hydrophobic or hydrophilic nature of the surface. Each water contact angle value is the average of at least 6 measurements corresponding to 3 different drops of a volume of 3 μL .

2.4.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The chemical nature of the plasma layers deposited onto silicon wafers (100) (Siltronix, France) was determined by XPS using Kratos Axis Nova instrument. The photoemission was excited by a monochromatic Al K α beam at 1486.6 eV. The narrow scans of elements were acquired with steps of 0.1eV and a pass energy of 40 eV. The emission was analyzed at a take-off angle of 90° relative to the sample surface, yielding a sampling depth of maximal 10 nm due to the mean free path of the electrons. Calibration was conducted on the C1s peak of the C-C and C-H bonds at 285.0 eV. The curve fitting was performed using CasaXPS software (Casa Software Ltd.). The peak shape was chosen with Gaussian (70%)/Lorentzian (30%) curve fitting and quantification was reliable to $\pm 5\%$.

2.4.3. FTIR spectroscopy

In this section, potassium bromide (KBr) (99.99%, Sigma-Aldrich) pellets and polypropylene (PP) (Goodfellow Production, England) were used as inorganic and organic substrates. A Bruker-vertex 70V spectrometer with a globar light source and a DTGS detector was used. The FTIR spectra were recorded in the absorbance mode in the range of 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} using 32 scans. All the KBr spectra were normalized with respect

to thickness. The sampling depth of the spectra measured in the Attenuated Total Reflectance (ATR) technique using diamond was in the range of about $1.66\text{ }\mu\text{m}$ at 1000 cm^{-1} and 45° as angle of incidence.

2.4.4. UV-vis spectroscopy

UV-vis absorption measurements were performed using a Varian UV Spectrometer Cary 100 at room temperature, in the wavelength range of 200–900 nm. The spectra were measured in a double beam mode, the reference was carried out with a glass slide.

2.4.5. Atomic force microscopy (AFM)

AFM micrographs were obtained using microscope Bruker-Innova working in the tapping mode. Silicon wafers (100) (Siltronix, France) were used for all measurements. Typically, the surface morphology of $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ area near the center of each sample was observed. The images were processed by the Gwiddion software for the subtraction of the polynomial background and the calculation of the root mean square roughness (R_q). For the determination of the film thickness via AFM, the Si wafers were preventively cleaned and partially masked with an adhesive tape during the plasma deposition. Once the deposition was finished, the mask was removed and the height of the created step corresponds to the thickness of the polymer film. An average of six separate measurements was made for each sample.

2.4.6. Transmission electron microscopy (TEM)

TEM-micrographs (Transmission Electron Microscopy) were taken by the STEM 2100 (JEOL) operating at 200 kV. Polymer films were deposited on TEM nickel grids (Formvar/carbon film, 200 mesh, Ni, USA / Canada) in order to obtain a thickness lower than 100 nm, then dipped in the different metallic and reducing solutions.

3. Results and discussion

The first part of this section is dedicated to the optimization of the silver loading into the polymer matrix through the study of the impregnation and reduction steps. In the two following parts, the objective is to evaluate if the chemical structure of the plasma-polymer or the nature of the metal influences its distribution and its embedded amount into the polymer. The chemical structure of pp-AAl is modified by varying the plasma parameters such as polymerization time, input power and discharge time. This study is done with the silver salt. Concerning the influence of the nature of the metal, we are interested in three metals: Ag, Cu and Sn that are more or less oxidation resistant.

3.1. Influence of impregnation and reduction steps

In order to study these parameters, the silver salts have been chosen since the silver nanoparticles have a strong surface plasmon resonance (SPR) band, facilitating their characterization in thin films by UV-visible spectroscopy. The SPR band position depends on the nature of the metal, its shape, size and distribution.¹⁷

As described in the experimental part, the incorporation of silver nanoparticles into pp-AAl is obtained by two routes. The one-step method, generally described in the literature, consists in dipping the polymer matrix in a single solution composed of the metallic salt and an excess of the reducing agent (NaBH_4)^{18, 19}. In the two-step method, pp-AAl is successively dipped into the metallic salt solution and then the reducing one, with rinsing the composites with water and drying it with air between each step. Figure 3 presents the UV-Vis absorption spectra for bare pp-AAl and for the polymer loaded with Ag either in two steps: before (pp-AAl/Ag) and after reduction of the metallic salt (pp-AAl/Ag/ NaBH_4) or in one step (pp-AAl/(Ag+ NaBH_4)).

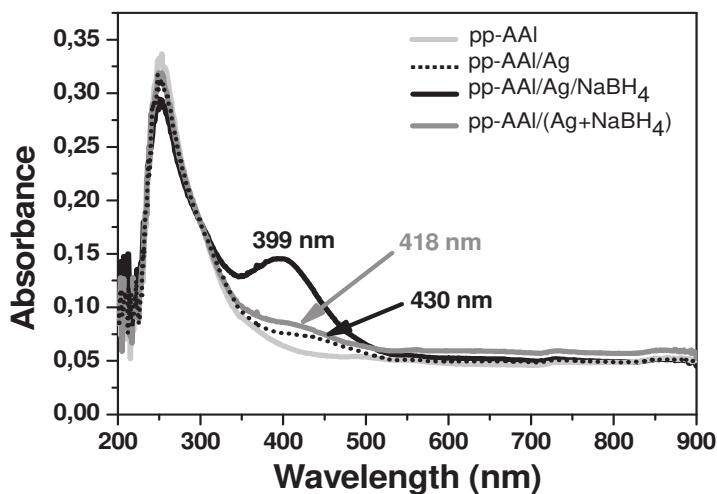


Figure 3. UV-Vis spectra of bare pp-AAl, pp-AAl/Ag (3 h), pp-AAl/Ag/NaBH₄ (1 h) and pp-AAl/ (Ag+NaBH₄) (3 h). ($P = 30$ W, $t_{on} = 17$ μ s, $t_{off} = 17$ μ s, $t = 20$ min).

In the two-stage method, the appearance of a band at 399 nm after reduction is due to the surface plasmon absorption, showing the presence of Ag metallic particles (Ag(0)) of nanometric dimensions. This position indicates the formation of crystalline Ag nanoparticles (AgNPs) with a spherical shape. Before reduction, a weak absorption is observed at 430 nm meaning that the polymer is able to reduce the cations to their metallic form. The increase in intensity after the reduction shows its effectiveness but also the change in morphology of the layer. Indeed, Figure 4 shows the formation of more nanometer-sized particles after reduction by NaBH₄. The reduction step is then necessary not only to complete the reduction of silver ions but also to give a more uniform distribution of smaller particles.

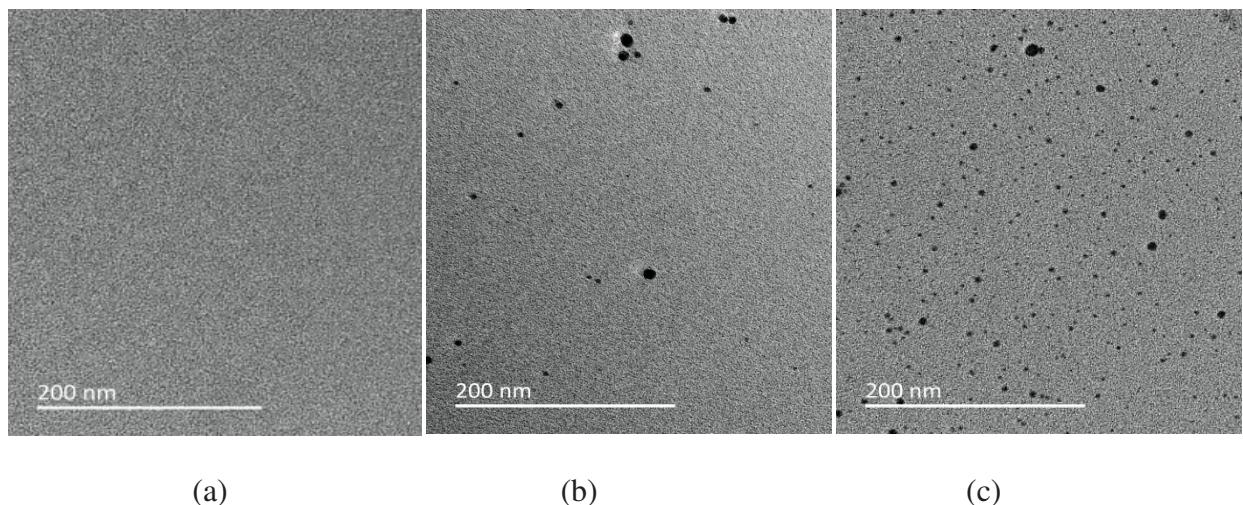


Figure 4. TEM images of (a) pp-AAl, (b) pp-AAl/AgNO₃ (c) pp-AAl/AgNO₃/NaBH₄.

The shift of the wavelength from 430 nm to 399 nm after reduction in UV-Vis spectra confirms the decrease in the size of the aggregates.²⁰⁻²²

The intensity of the SPR band is lower with the one-step process, when no washing step is realized between the impregnation and the reduction steps, proving a lower amount of added Ag in the matrix or a larger particle size. In this method, the AgNPs are formed in the solution rather than in the polymer. Our result can be explained either by the absence of electrostatic interaction between AgNPs and the polymer which is not favourable to the insertion of metal or by the competition between remaining Ag⁺ ions and Na⁺ ones for their inclusion into the polymer. Moreover, the red-shift and broadening of the absorption band of AgNPs ($\lambda = 418$ nm) indicate the increase in particle size and particle size distribution²³ of silver particles as shown by AFM (Figure 5). The AFM images clearly show the aggregation of the metal particles with a value of Rq equals to 6.7 ± 0.3 nm for the one-step method compared to 2.9 ± 0.2 nm for the two-step method. The latter thus allows the formation of homogeneous monodisperse polymer/metal structure with a high amount of metal. The two-step method is therefore chosen for the elaboration of the composite film.

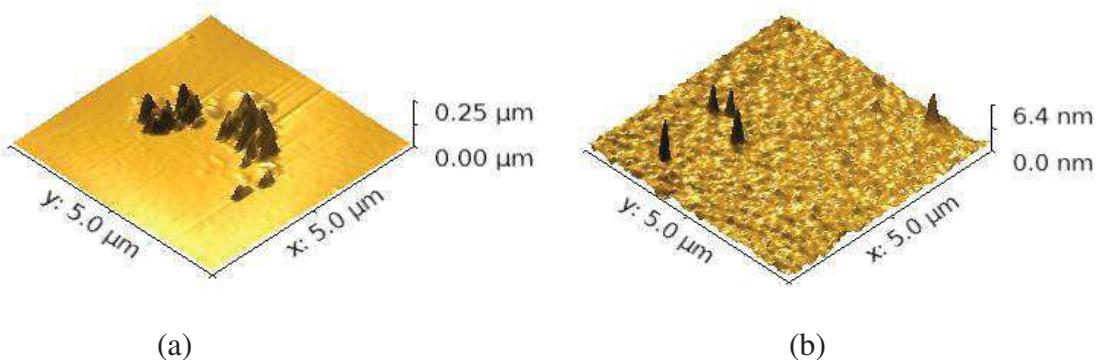


Figure 5. AFM images of pp-AAI after incorporation of Ag nanoparticles either by the one-step process (a) or by the two-step one (b).

The UV-Vis spectra present also a peak at 253 nm which is assigned to the C-O, C=O and C=C groups of pp-AAI.²⁴ The decrease in intensity of this peak after the impregnation step shows that pp-AAI containing oxygen functions interacts with metal ions through favorable electrostatic interactions. The Ag⁺ ions are bound to pp-AAI via electrostatic interactions (ion-dipole), because the electron-rich oxygen atoms of polar hydroxyl are expected to interact with electropositive metal cations, thus reducing them to metallic Ag and forming C=O bonds. The interaction mechanism can be described according to the following reaction:



Where the C=O group may be a ketone, an aldehyde or a carboxyl group.

In addition to reducing Ag^+ ions, NaBH_4 interacts with carbonyl groups of the plasma-polymer to form $\text{COO}^- \text{Na}^+$ groups as shown by UV-Vis and FTIR spectroscopies (Figure 6). Figure 4a shows the UV-Vis spectra of pp-AAl before and after dipping into NaBH_4 solution. The decrease of the band intensity at 250 nm clearly indicates the interaction between the reducing agent and the polymer. The FTIR spectra (Figure 4b) allow establishing that the carbonyl groups of pp-AAl are involved. The assignment of the IR peaks is summarized in Figure 6b. The band between 3600 and 3000 cm^{-1} is classically assigned to $\nu \text{ OH}$; around

1700 cm⁻¹ to ν C=O; C=C at 1650 cm⁻¹; δ O-H/CH_{2as} at 1430 cm⁻¹ and C-O at 1030 cm⁻¹.

After dipping into NaBH₄ solution, the C=O band intensity decreases whereas a new band appears attributed to COO⁻Na⁺ groups.

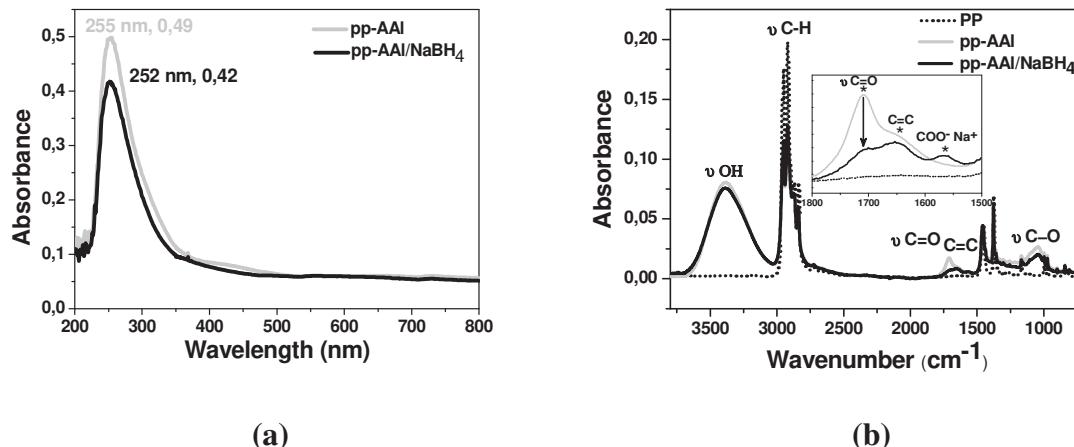


Figure 6. UV-Vis (a) and FTIR (b) spectra of pp-AAI before and after reduction by NaBH₄ during 1 h.

Figure 7a shows, for the two-step method, the influence of the impregnation time on the intensity of the AgNPs SPR band before and after reduction at a fixed reduction time (1 h). Before the reduction ($\lambda_{\max} = 430$ nm), the SPR absorption increases slightly with the impregnation time until 2 h. The absorption then remains constant. After reduction, the intensity of the absorption peak ($\lambda = 399$ nm) seems to remain almost constant whatever is the time of impregnation. We have thus chosen to fix the impregnation time at 3 h for all the metallic salts (Ag, Cu and Sn salts). Regarding the effect of the reduction time (Figure 7b), a decrease of AgNPs absorption after 1 h is observed while maintaining a constant time of impregnation (3 h). After 2 h of reduction, the composite tends to delaminate from the glass slide. Following these observations, the reduction time is fixed at 1 h for all the metal salts. Note that we do not observe a shift of the SPR band position with the increase of the impregnation or reduction time.

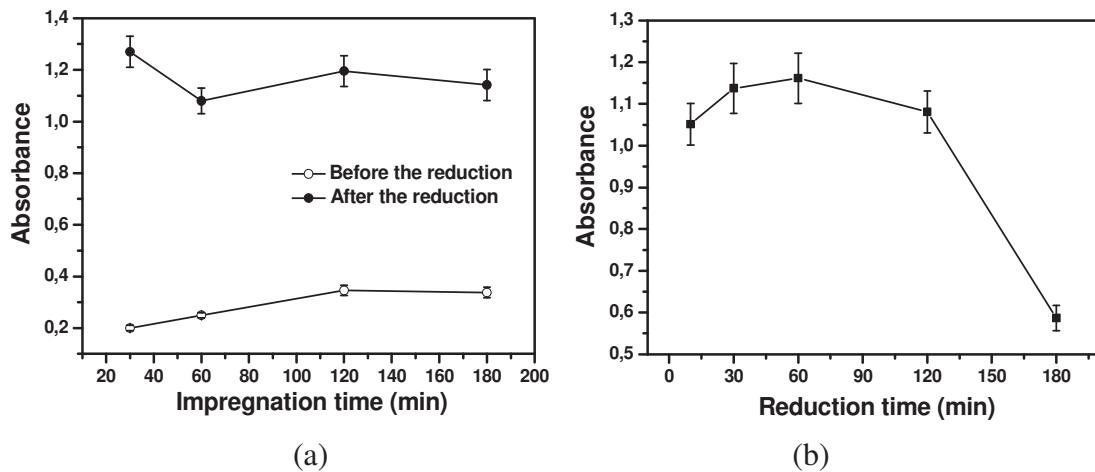


Figure 7. (a) Evolution of the intensity of the AgNPs SPR band of pp-AAl/Ag/NaBH₄ when varying the impregnation time at $\lambda = 430$ and 399 nm before and after the reduction, respectively (reduction time = 1 h), (b) Evolution of the intensity of the AgNPs SPR band of pp-AAl/Ag/NaBH₄ when varying the reduction time at $\lambda = 399$ nm (impregnation time = 3 h) ($P = 30$ W, $t_{on} = 17$ μ s, $t_{off} = 17$ μ s, $t = 20$ min).

To investigate the ageing of the nanocomposite films under ambient atmosphere, UV-Vis spectra are measured as a function of time, as shown in Figure 8. At the initial stage of the ageing (one week), the SPR band of AgNPs shifts from 399 nm to 418 nm that can be attributed to the agglomeration of the nanoparticles. With the further ageing of the composite material, the SPR band position slowly shifts to remain constant at around 420 nm after around 20 days.

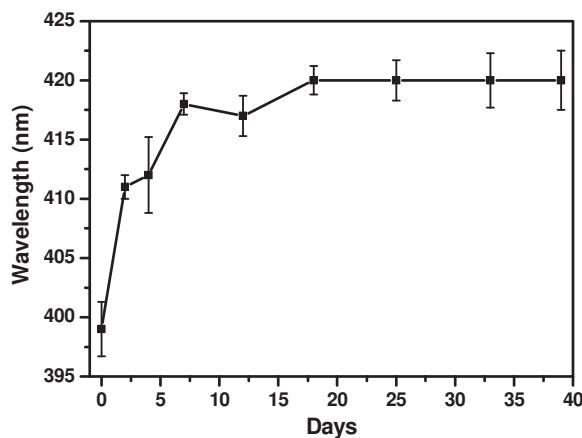


Figure 8. Evolution of the position of the AgNPs SPR band of pp-AAI/Ag (3h)/NaBH₄ (1h) with ageing time under ambient atmosphere.

3.2. Influence of the plasma parameters on the metal particles incorporation

3.2.1. Influence of the polymerization time

Figure 9a shows the effect of the deposition time on the amount of loaded silver nanoparticles and on the thickness of the polymer. The amount of loaded silver nanoparticles is calculated as $(A - A_0)/A_0$ ratio, where A_0 is the absorbance of bare pp-AAI and A , the absorbance of pp-AAI/Ag (3h)/NaBH₄ (1h) at the wavelength of maximum absorption of AgNPs ($\lambda = 399$ nm). According to the Beer-Lambert law, this absorbance ratio corresponds to the concentration ratio $((C - C_0)/C_0)$, knowing that no variation of layer thickness after impregnation is observed. Increasing the polymerization time in the range 5-30 min leads not only to an increase in the thickness, but also a rapid increase in the silver nanoparticle concentration. Such a rise of silver nanoparticle can be explained by the roughness increase observed when varying the polymerization time (Figure 9b). Rq values of pp-AAI synthesized at different polymerization times show their gradual increase leading to an increase in the amount of loaded silver. Indeed, Vasilev *et al.*¹² showed that immersion of the heptylamine plasma polymer in aqueous solution leads to extraction of low-molecular-weight water-soluble fractions of the films, thus

creating a nanoporous structure, which allows the loading of Ag^+ ions and the subsequent formation of silver nanoparticles within the films. We can then consider that the rise of roughness allows a higher incorporation of metal into the polymer due to a greater mechanical anchoring.

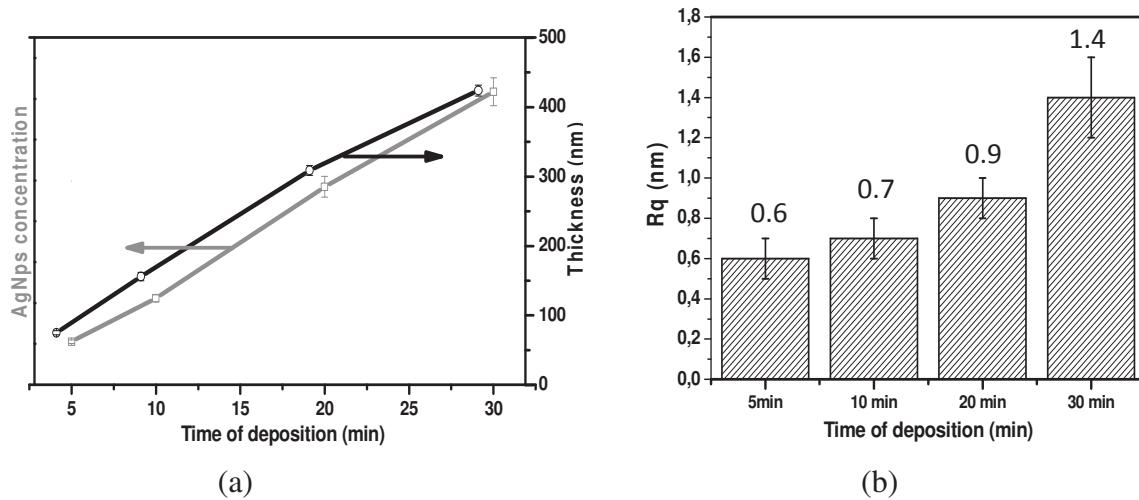


Figure 9. (a) Influence of polymerization time on the amount of loaded AgNPs, (b) Rq values of pp-AAl at different polymerization times before Ag impregnation.

3.2.2. Influence of power and discharge time (t_{on})

It is found that the increase in the input power or t_{on} has a great effect on the surface hydrophilicity of the pp-AAl coatings, as the water contact angle (WCA) values increase with increasing these two parameters (Table 1). Furthermore, it is also observed that this change in hydrophilicity of pp-AAl has a strong impact on the WCA of the final composite before and after the reduction step. A significant increase in contact angle after Ag loading is observed for the most hydrophilic polymer synthesized at $P = 30$ W and $t_{on} = 17 \mu\text{s}$, while this increase becomes less important when the polymer is elaborated at higher power or t_{on} (Table 1). This change in WCA is related to either the chemical structure, the morphological structure of the polymer or both and which affects the final structure of the composite material.

Table 1. Water contact angle measurements of pp-AAI and its composites at different plasma conditions.

	WCA (°)
pp-AAI ($P = 30$ W, $f = 30$ kHz, D.C. = 50%, $t_{on} = 17$ μs)	39.6 ± 0.8
After impregnation	54.0 ± 1.7
After impregnation+reduction	54.4 ± 1.7
pp-AAI ($P = 70$ W, $f = 30$ kHz, D.C. = 50%, $t_{on} = 17$ μs)	54.7 ± 0.5
After impregnation	56.3 ± 1.1
After impregnation+reduction	58.1 ± 1.2
pp-AAI ($P = 30$ W, $f = 6$ kHz, D.C. = 90%, $t_{on} = 150$ μs)	50.5 ± 1
After impregnation	54.8 ± 0.9
After impregnation+reduction	55.2 ± 1.1

First, studying the chemical structure of polymers, we have determined by XPS the ratio of oxygen to carbon for the plasma polymers elaborated in different conditions (Table 2). When pp-AAI is elaborated at $P = 30$ W, the O/C ratio (0.23) is close to the theoretical value obtained for the monomer (AAI) of 0.33. When high powers and t_{on} are used, O/C ratios (0.16) become far from the monomer value, meaning that high fragmentation of the monomer species occurs in the gas phase during plasma excitation. We can thus relate the increase of WCA with increasing the power or t_{on} to the higher fragmentation of the monomer and formation of polymers with a relatively high degree of cross-linking and low oxygen content.

Table 2. Atomic composition, O to C ratio and relative % of C1s components of pp-AAI elaborated under different conditions (XPS data).

	Atomic composition (%)		Atomic ratio O/C	C-C, C-H, C=C (%)	C-OH/R (%)	C=O (%)	COOR (%)
	C	O					
30 W, $t_{on}=17 \mu s$	81.2±4	18.8±0.9	0.23	68.01	23.35	7.11	1.5
70 W, $t_{on}=17 \mu s$	86.5±4.3	13.5±0.7	0.16	79.59	13.7	5.4	1.3
30 W, $t_{on}=150 \mu s$	86.5±4.3	13.5±0.7	0.16	79.01	14.28	5.4	1.3

Moreover, the high resolution C1s XPS spectra of pp-AAI elaborated in different conditions (Figure 10), can be decomposed in four components at (i) 285 eV attributed to C-C, C-H, C=C; (ii) 286.4 eV assigned to C-OH/R; (iii) 287.8 eV due to C=O and (iv) 289.2 eV assigned to COOR. It appears clearly that all the oxygenated groups decrease when P or t_{on} raises, especially the C-OH/R groups (Table 2). However, after Ag loading, the presence of OH functional groups enables pp-AAI to uptake a high amount of metal ions from aqueous solution and fixes them in the matrix by dipole-ion attraction. A lower hydroxyl content is then associated to a lower amount of metal particles, as proved by XPS quantification giving 0.9% of silver for $P = 30 \text{ W}$ and $t_{on} = 17 \mu s$, and 0.2% for the other two conditions. These results thus explain the small change in WCA at high power or t_{on} after Ag loading.

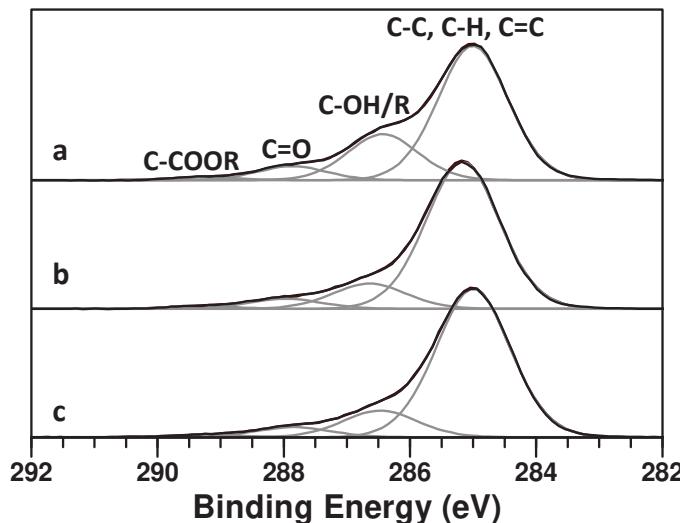


Figure 10. C1s high resolution XPS spectra of pp-AAI elaborated under different conditions: (a) $P = 30$ W, $t_{on} = 17$ μ s, (b) $P = 70$ W, $t_{on} = 17$ μ s, and (c) $P = 30$ W, $t_{on} = 150$ μ s.

Since the effect of the power is the same as that of the t_{on} favoring the formation of polymers with a higher degree of crosslinking when increasing one of them, the effect of power on the morphological structure of the final composite is only presented. The particle morphology and distribution within the polymeric matrix are studied by TEM (Figure 11). These images confirm the presence of nanostructures on the surface of all composites. Round shaped silver nanoparticles are observed for pp-AAI synthesized at the lowest power with a homogeneous distribution whose mean size is around 7 nm. When pp-AAI is elaborated at higher power, a larger distribution of metal particles is observed indicating the agglomeration of silver nanoparticles which are moreover, inhomogeneously distributed on the polymer. Two types of population are observed: one, the most important, whose average diameter is around 9 nm and the other, with an average diameter of around 25 nm.

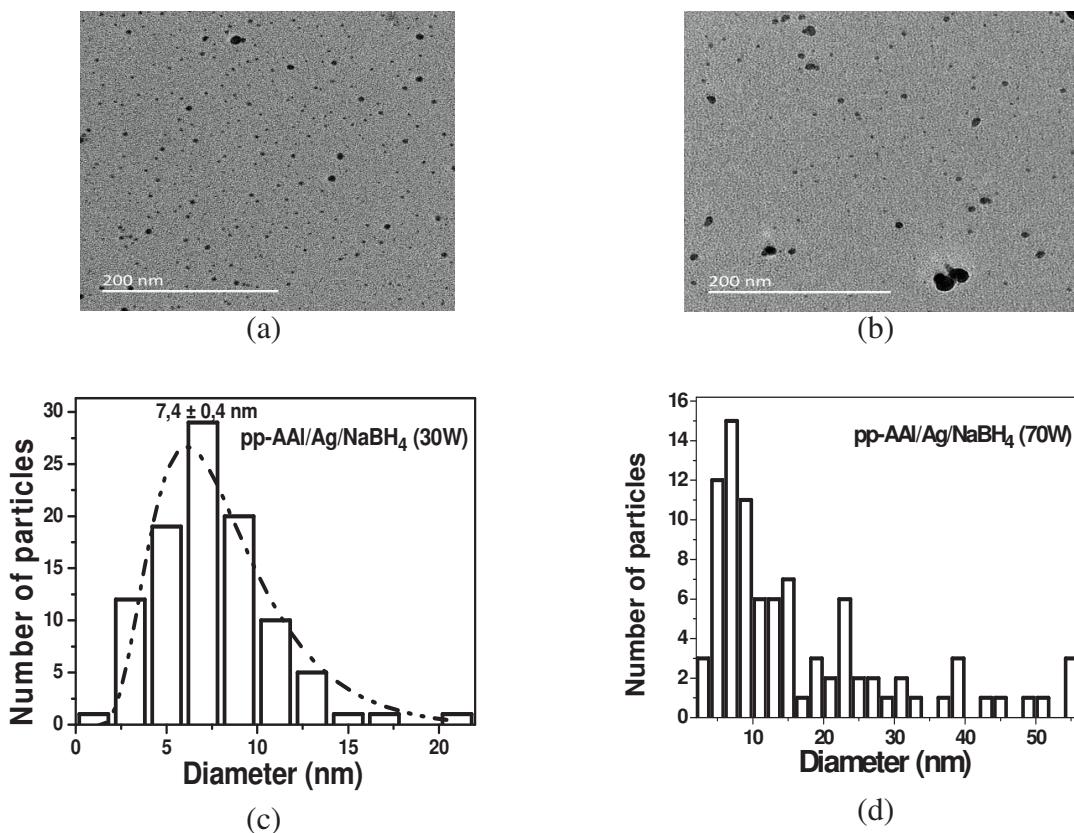


Figure 11. (a), (c) TEM image and particles size distribution of pp-AAI/Ag/NaBH₄ synthesized at ($P = 30$ W, $t_{on} = 17$ μ s), and (b), (d) TEM image and particles size distribution of pp-AAI/Ag/NaBH₄ synthesized at ($P = 70$ W, $t_{on} = 17$ μ s).

In conclusion, the mildest plasma conditions (low power and discharge time) are the best conditions for the synthesis of the polymer matrix allowing the inclusion of a higher amount of metal with a homogeneous distribution and size.

3.3. Influence of the nature of the metal on the final polymer/metal composite

3.3.1. Metal interaction

In a first time, the amount of each metal has been quantified using XPS in the plasma polymer matrix after impregnation in the metal salts and reduction with NaBH₄ (Figure 12).

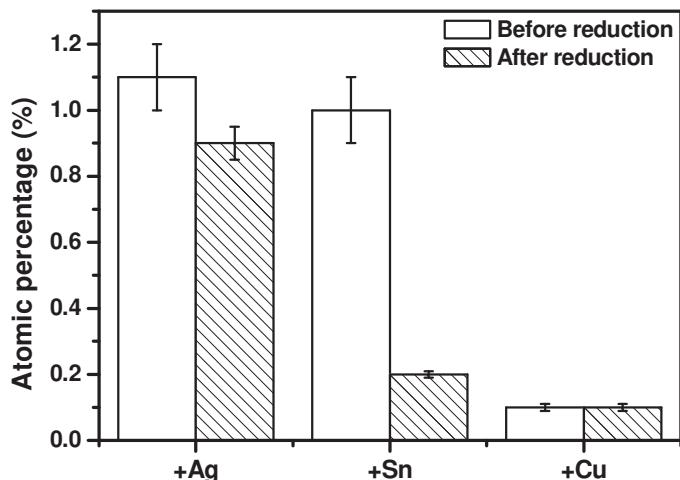


Figure 12. XPS quantification of metals in pp-AAl ($P = 30$ W, $t_{on} = 17$ μ s) after impregnation and reduction.

This graph clearly shows the decrease of the metal amount in the polymer after dipping in the reducing solution. This loss of metal ions into NaBH_4 aqueous solution is due to ion exchange between Na^+ in the solution and Ag^+ , $\text{Cu}^{(2)+}$ or Sn^{2+} in the polymer.²⁵ In fact, M^{n+} ions are bound to pp-AAl via electrostatic interactions (ion-dipole), as explained before. As we see in the case of Ag and Cu, a small percentage decreases after the reduction step (around 20% for Ag^+), due to the reduction of the majority of metal ions to the metallic state by pp-AAl even before adding NaBH_4 (Figure 13). In contrast to Sn^{2+} ions, which are not reduced by the matrix due to their redox potential too close to that of the polymer and that remains in their ionic form as shown in Figure 13. It thus facilitates the loss of 80% of Sn^{2+} into the NaBH_4 solution.

Before the reduction step, the $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$ peak envelop is decomposed into two component peaks at 366.6 eV and 368.5 eV, which correspond to two different states of silver, namely silver oxide (Ag^+ , 2.8%) and metallic silver (Ag° , 97.2%), respectively (Figure 13a).^{13,26} After the reduction step, only one component is obtained at 368.5 eV indicating the complete reduction to the metallic state. Two components for copper spectra are observed, one at 933 eV attributed to the copper species in the oxidation state $\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ$ (70.1% before and 85.6% after

reduction, respectively)^{5, 27-30} and another one at 934.8 eV attributed to Cu²⁺ (29.9% before and 14.4% after reduction, respectively)³¹ (Figure 13b). This incomplete reduction can be attributed to the oxidation phenomenon which is faster than in the case of silver. While the XPS high-resolution spectra of Sn 3d_{5/2} indicates the presence of a single peak at 487 eV before and after NaBH₄ reduction, attributed to Sn^{2+/4+}^{32,33} (Figure 13c). The absence of a peak at 485.5 eV assigned to metallic tin, is probably related to the fast oxidation of Sn nanoparticles.³⁴ Therefore Sn oxidizes quickly, contrary to Cu, and Ag that hardly oxidizes.

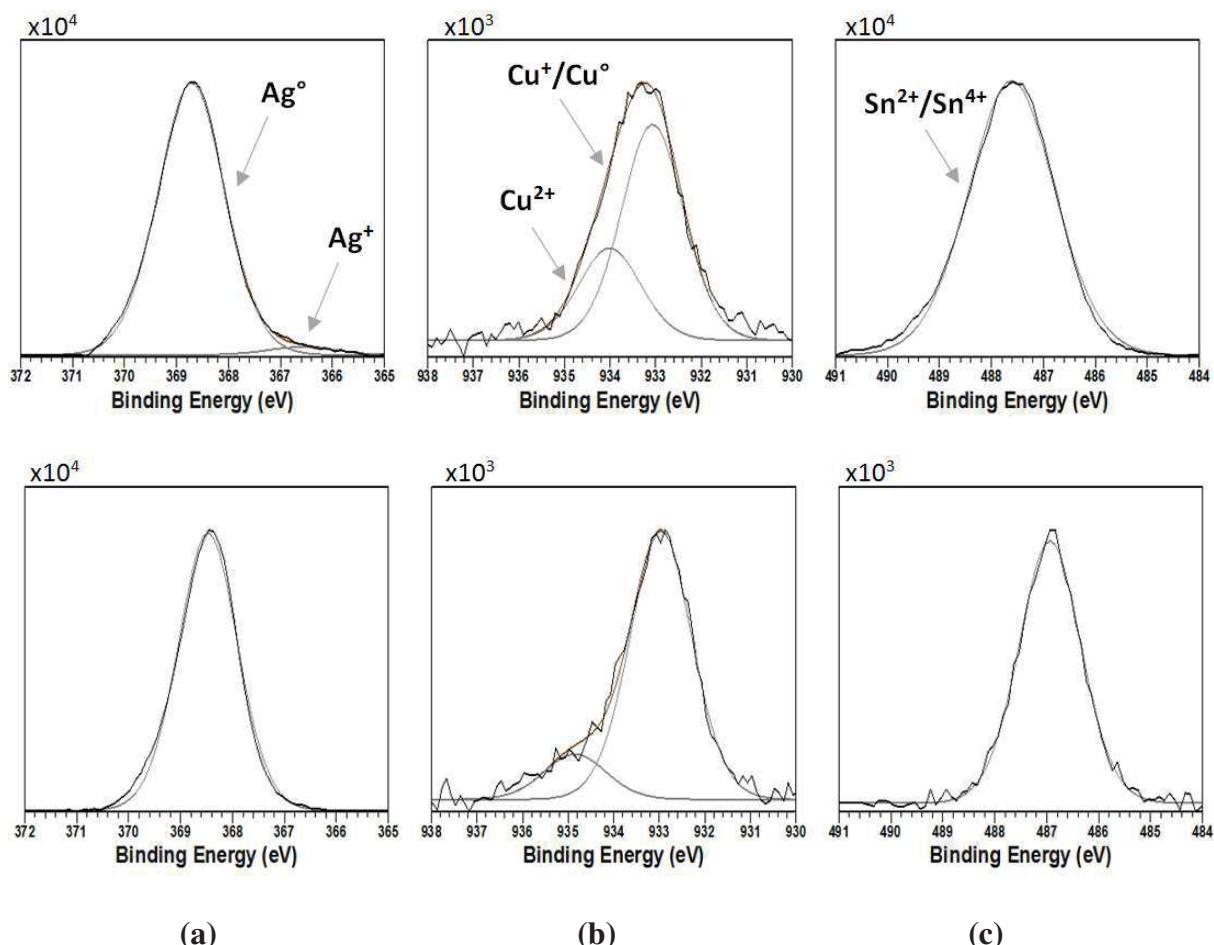


Figure 13. High resolution XPS spectra of (a) Ag 3d_{5/2}, (b) Cu 2p_{3/2} and (c) Sn 3d_{5/2} (at the top: before reduction, at the bottom: after reduction).

All these results show that the polymer matrix is able to reduce metallic ions if the redox potential of the latter is higher than that of the polymer. It is thus possible to create metal/polymer nanocomposites without using the chemical reduction in solution that can decrease the amount of embedded metal particles (Figure 12) or delaminate the film from the substrate. However, as shown in Figure 4, the reduction step leads to the formation of smaller particles with a more uniform distribution.

Figure 12 shows also the small amount of copper ions introduced into the polymer matrix contrary to silver and tin ions. Indeed, the percentages of silver and tin are quite similar, of about 1.1 and 1%, respectively, whereas copper is less than 0.1%. This result may be attributed to the differences in the energy of interaction between each metallic ion and the polar hydroxyl groups of the matrix. Another explanation may be the differences in chemical properties of these metals due to their different electronic structures, since silver and tin are 4d metals, whereas copper is a 3d metal^{35, 36}.

3.3.2. Metal distribution

Figure 14 shows the TEM images of the metal repartition on pp-AAl. It reveals less surface coverage of Cu compared to Ag and Sn with a good agreement with XPS results following the small amount of it.

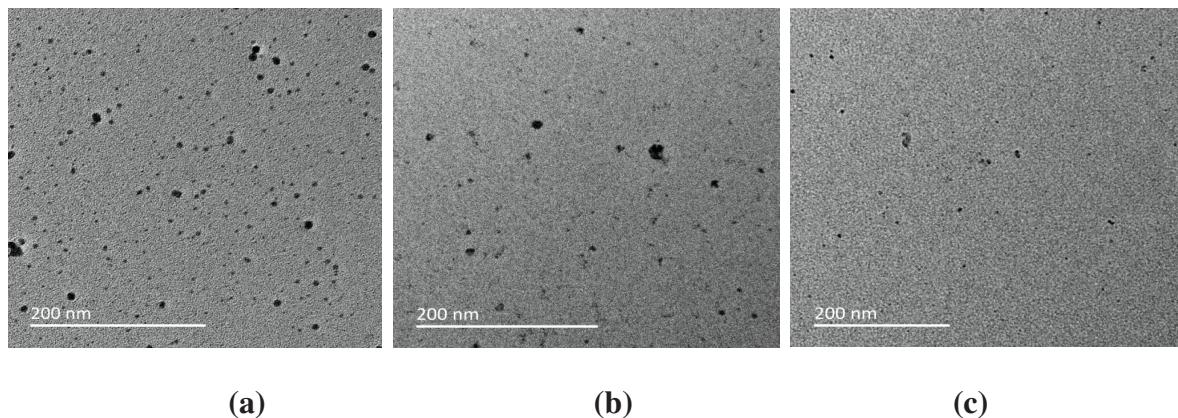


Figure 14. TEM images of pp-AAl after impregnation in the different metallic solutions and the reduction step: (a) Ag, (b) Sn, (c) Cu.

It is also observed that the distribution of spherical Ag nanoparticles is uniform throughout the polymer matrix compared to the spherical structures of Sn and Cu which are randomly distributed in the polymer.

4. Conclusions

In this work, we have elaborated different pp-AAl/metal nanocomposites by varying the chemical structure of the plasma polymer and the nature of the metal. We have shown that the amount of loaded silver is high and homogeneously distributed when the polymer matrix surface is rough (high deposition time) and contains a high amount of hydroxyl groups (low discharge power and on-time). The nature of the metal has also a strong influence on its embedded amount and distribution in the matrix. Indeed, a higher amount of silver and tin ions is inserted compared to copper. Finally, the impregnation in the metal salt solution and the chemical reduction must be done in two steps rather than in one step in order to form a homogeneous monodisperse polymer/metal structure with a high amount of metal. However, it is possible to avoid the reduction step since the polymer matrix is able to reduce most of metallic ions if their redox potential is higher than that of the polymer.

References

1. R. K. Sadhir. Deposition of conducting thin films of organometallic monomers by plasma polymerization, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 3 (1985) 2093.
2. E. Körner, M. H. Aguirre, G. Fortunato, A. Ritter, J. Rühe, and D. Hegemann, Formation and distribution of silver nanoparticles in a functional plasma polymer matrix and related Ag⁺ release properties, *Plasma Process. Polym.* 7 (2010) 619–625.
3. C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, A. Seyeux, P. Marcus, J.-N. Audinot, and M. Mercier-Bonin, Plasma-Mediated Nanosilver-Organosilicon Composite Films Deposited on Stainless Steel: Synthesis, Surface Characterization, and Evaluation of Anti-Adhesive and Anti-Microbial Properties on the Model Yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 324–338.
4. A. Heilmann and J. Werner, In situ observation of microstructural changes of embedded silver particles, *Thin Solid Films.* 317 (1998) 21–26.
5. A. J. Wagner, G. M. Wolfe, and D. H. Fairbrother, Reactivity of vapor-deposited metal atoms with nitrogen-containing polymers and organic surfaces studied by in situ XPS, *Appl. Surf. Sci.* 219 (2003) 317–328.
6. G. V Ramesh, S. Porel, and T. P. Radhakrishnan, Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2646.
7. S. Rifai, C. A. Breen, D. J. Solis, and T. M. Swager, Facile in situ silver nanoparticle formation in insulating porous polymer matrices, *Chem. Mater.* 18 (2006) 21–25.
8. A. M. B. Silva, C. B. de Araújo, S. Santos-Silva, and A. Galembeck, Silver nanoparticle in situ growth within crosslinked poly(ester-co-styrene) induced by UV irradiation: aggregation control with exposure time, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007)

729–733.

9. J. Li, K. Kamata, S. Watanabe, and T. Iyoda, Template- And vacuum-ultraviolet-assisted fabrication of a Ag-nanoparticle array on flexible and rigid substrates, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1267–1271.
10. J. Zhang, Y. Gao, R. A. Alvarez-Puebla, J. M. Buriak, and H. Fenniri, Synthesis and SERS Properties of Nanocrystalline Gold Octahedra Generated from Thermal Decomposition of HAuCl₄ in Block Copolymers, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3233–3237.
11. S. Horiuchi and Y. Nakao, Polymer/metal nanocomposites: Assembly of metal nanoparticles in polymer films and their applications, *Curr. Nanosci.* 3 (2007) 206–214.
12. K. Vasilev, V. Sah, K. Anselme, C. Ndi, M. Mateescu, B. Dollmann, P. Martinek, H. Ys, L. Ploux, and H. J. Griesser, Tunable antibacterial coatings that support mammalian cell growth, *Nano Lett.* 10 (2010) 202–207.
13. V. Kumar, C. Jolivalt, J. Pulpytel, R. Jafari, F. Arefi-Khonsari, Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process. *J Biomed Mater Res.* 101 (2013) 1121-1132.
14. A. Airoudj, L. Ploux, and V. Roucoules, Effect of plasma duty cycle on silver nanoparticles loading of cotton fabrics for durable antibacterial properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015).
15. V. Krishnamurthy and I. L. Kamel, Argon plasma treatment of glass surfaces, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3345–3352.
16. K. Terpilowski and D. Rymuszka, Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma, *Glas. Phys. Chem.* 42 (2016) 535–541.
17. K. Shameli, M. Bin Ahmad, S. D. Jazayeri, P. Shabanzadeh, and P. Sangpour, Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method, (2012) 1–10.

18. A. L. Potapov, O. A. Daineko, N. A. Ivanova, V. E. Agabekov, and M. Bin-Hussain, Formation and properties of films based on polyvinyl alcohol and doped with silver nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 350 (2015) 121–128.
19. A. Abbaszadegan, Y. Ghahramani, A. Gholami, B. Hemmateenejad, S. Dorostkar, M. Nabavizadeh, and H. Sharghi, The Effect of Charge at the Surface of Silver Nanoparticles on Antimicrobial Activity against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria : A Preliminary Study. 2015 (2015).
20. A. Šileikaitė, I. Prosyčevas, J. Puišo, A. Juraitis, and A. Guobienė, Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution, *Mater. Sci.* 12 (2006) 1392–1320.
21. Henglein, A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: "Microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5457–5471.
22. C. Dong, H. Cai, X. Zhang, and C. Cao, Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 57 (2014) 12–20.
23. D.-G. Yu, Formation of colloidal silver nanoparticles stabilized by Na⁺–poly(γ -glutamic acid)–silver nitrate complex via chemical reduction process, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 59 (2007) 171–178.
24. A. Fahmy, J. Friedrich, F. Poncin-Epaillard, and D. Debarnot, Plasma polymerized allyl alcohol/O₂ thin films embedded with silver nanoparticles, *Thin Solid Films.* 616 (2016) 339–347.
25. J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, and A. Nakao, In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Ultrathin TiO₂ –Gel Films by a Combination of Ion-Exchange and Reduction Processes, *Langmuir.* 18 (2002) 10005–10010.

26. B. Ajitha, Y. Ashok Kumar Reddy, and P. Sreedhara Reddy, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Lantana camara leaf extract, *Mater. Sci. Eng. C*. 49 (2015) 373–381.
27. N. Cioffi, L. Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Bleve-Zacheo, M. D'Alessio, P. G. Zambonin, and E. Traversa, Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5255–5262.
28. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
29. J. Kredl, J. F. Kolb, U. Schnabel, M. Polak, K. D. Weltmann, and K. Fricke, Deposition of antimicrobial copper-rich coatings on polymers by atmospheric pressure jet plasmas, *Materials (Basel)*. 9 (2016).
30. A. Ahmed, CM. Robertson, A. Steiner , et al. Cu(I)Cu(II)BTC, a microporous mixed-valence MOF via reduction of HKUST-1. *RSC Adv.* 6 (2016) 8902-8905.
31. V. K. Kaushik, TOPICS IN SURFACE AND DEPTH PROFILE ANALYSIS Identification of oxidation states of copper in mixed oxides and chlorides using ESCA (1988).
32. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobot, K.D. Bomben, Handbook of Xray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc. (1995).
33. X. Zhong, G. Zhang, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, and C. Fu, The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride, *Corros. Sci.* 66 (2013) 14–25.
34. S. A. Zavyalov, A. N. Pivkina, and J. Schoonman, Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 415–419.

35. M. V. Kharlamova, Comparison of influence of incorporated 3d-, 4d- and 4f-metal chlorides on electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. A.*, 111 (2013) 725–73.
36. M. V. Kharlamova and J. J. Niu, Comparison of metallic silver and copper doping effects on single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 109 (2012) 25–29.

Chapitre IV

**“Silver nanoparticles affinity and distribution within different plasma
polymers”**

Le chapitre IV, aussi sous forme d'article, étudie la dépendance des propriétés chimiques et morphologiques des matériaux composites vis-à-vis de la nature des fonctions chimiques constituant le polymère plasma. Pour cette étude, on s'est intéressé à trois monomères liquides contenant différents groupements fonctionnels et ayant différentes polarités : groupements alcool, amine, et fluor. Dans ce chapitre, nous allons étudier les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre le polymère plasma et la solution métallique d'une part et la solution réductrice d'autre part. La solution métallique choisie est celle d'argent due aux résultats significatifs obtenus par cette dernière comme montré dans le chapitre III.

**Silver nanoparticles affinity and distribution within different plasma
polymers**

A. Mansour, F. Poncin-Epaillard, D. Debarnot*

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

*Corresponding author: Dominique.Debarnot@univ-lemans.fr

Abstract

The affinity and repartition of silver nanoparticles in different plasma polymer matrices are studied according to the polymer functional groups. The polymer layers are synthesized by plasma polymerization of allyl alcohol (AAI), aniline (ANI), or heptadecafluoro-1-decene (HDFD). The matrix is then impregnated in a metallic salt solution and a reducing one. When pp-ANI is used as matrix, a higher amount of silver nanoparticles (AgNPs) is obtained compared to the two other polymer matrices. Otherwise, when pp-AAI is used, smaller AgNPs with narrower size distribution are inserted. Finally, different plasma polymer/AgNPs interaction mechanisms are proposed according to the polymer functional groups. Moreover, the sensing behavior of pp-ANI, well-known as sensitive layer towards ammonia, is markedly enhanced by the presence of AgNPs.

Keywords: hybrid nanocomposites; plasma polymer; silver nanoparticles; metal distribution; polymer/metal interaction.

1. Introduction

Polymer/metal nanocomposites have attracted considerable attention as they combine the advantages of both polymer and metal offering attractive properties in many fields: electronics, photonics, sensing, catalysis, biology and medicine.¹⁻⁵

Among the several approaches to elaborate such hybrid nanocomposite materials, the generation of metal nanoparticles from a metal precursor in the polymer, considered as a simple approach, can be carried out by mixing the polymer with the metal precursor followed by different physical (photoirradiation, thermal treatment) or chemical treatments (chemical reduction by hydrazine, sodium citrate, or sodium borohydride).^{6,7} In a lot of studies, the polymer matrix is synthesized by conventional ways (chemical or electrochemical ones).⁸⁻¹¹

Recently, plasma polymerization is gaining more and more attention for its easiness to handle, and its ecofriendly process (e.g., solvent free) leading somehow to a great resemblance to conventional polymers by optimizing plasma parameters such as discharge power, duty-cycle, frequency, etc. A large range of polymers with various functional groups can be obtained by plasma polymerization. Different plasma polymer/metal composite materials have been synthesized by the approach mentioned before, using n-heptylamine¹², acrylic acid¹³, allyl alcohol¹⁴, or maleic anhydride¹⁵ as monomers, silver nitrate (AgNO_3) as metallic solution, and sodium borohydride (NaBH_4) solution as silver reducing agent. The purpose of these studies concerns the antibacterial application, and no intensive investigation on the role of the polymer nature on the silver nanoparticles (AgNPs) formation was realized. However, the properties of the composites are highly dependent on the distribution of the metal particles in the polymer matrix. Therefore, the objective of this work is to study the silver nanoparticles formation: amount, size, size distribution and oxidation state according to the chemical composition of the polymer matrix, in order to better understand the interaction mechanisms between metal ions and the plasma polymer. For this purpose, different plasma polymer layers

with different functional groups are chosen containing nitrogen (polyaniline), oxygen (poly(allyl alcohol)), or fluorine (poly(heptadecafluoro-1-decene)) functions. The formation of silver nanoparticles into these matrices is carried out by impregnation in AgNO_3 metallic solution followed by a chemical reduction in NaBH_4 .

Ammonia (NH_3) sensing is one of the most attractive applications due to its large production and toxicity.^{16- 18} Indeed, numerous studies have recently been devoted to the development of polymer-based gas sensors for NH_3 gas detection.^{19- 22} Nonetheless, the limited sensitivity of these polymers implies to enhance their performance. An improved polymers sensitivity and selectivity towards different toxic gas are shown by incorporating metals such as Cu, Ag, Pt, Pd etc.^{23- 26} Therefore, the final part of this work is the study of the ammonia sensitivity of plasma polymerized aniline (pp-ANI) containing silver nanoparticles compared to bare pp-ANI.

2. Experimental

2.1. Materials and Methods

Aniline (ANI, mol. wt = 93.13 g mol^{-1} , purity $\geq 99.5\%$), allyl alcohol (AAl, mol. wt = 58.08 g mol^{-1} , purity $\geq 98.5\%$), and heptadecafluoro-1-decene (HDFD, mol. wt = 446.1 g mol^{-1} , purity = 99%) monomers were obtained from Sigma-Aldrich and used as received. The structure of the monomers is given in Figure 1. Silver nitrate (AgNO_3) (mol. wt = 169.87 g mol^{-1} , Fisher), sodium borohydride (NaBH_4) (mol. wt = 37.83 g mol^{-1} , purity = 96%, Sigma Aldrich), and doubly distilled water (Millipore, resistivity 18 M $\Omega\text{.cm}$) were used to prepare the aqueous solution of the metal salt and the reducing agent, respectively.

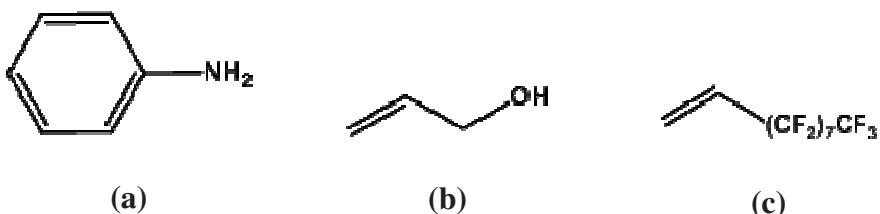


Figure 1. Chemical structures of the monomers (a) aniline, (b) allyl alcohol and (c) heptadecafluoro-1-decene.

2.2. Incorporation of silver nanoparticles onto the different plasma polymer films

The plasma polymers synthesis and deposition were achieved in a cylindrical aluminium reactor capacitively coupled with two parallel circular electrodes with a r.f. (r.f. 13.56 MHz) generator. The adhesion of the plasma polymer layers to the different types of substrates was successfully enhanced by the argon plasma pre-treatment ($P = 100$ W, $F = 10$ sccm, $t = 1$ min). The fixed plasma parameters for ANI, AAI and HDFD polymerization were optimized to a power equal to 30 W, a duty cycle (D.C) of 50% (defined as DC = discharge (t_{on}) / (discharge (t_{on})+post-discharge (t_{off}))), and a frequency of 30 kHz. In order to avoid thickness dependence, different deposition times (8, 20, and 5 min, respectively for the polymerization process of ANI, AAI and HDFD) were judiciously selected to obtain the same thickness of about $\sim 285 \pm 5$ nm. Then, all these polymers were successively dipped in 0.1M AgNO₃ for 3 h and NaBH₄ aqueous solutions for 1 h at room temperature. Between each step, the composites were rinsed with distilled water and dried with air.

2.3. Characterization techniques

UV–Vis spectroscopy is known to be the most used technique for metal nanoparticle characterization. UV-Vis absorption measurements were performed with Varian Cary 100, in the wavelength range of 200–900 nm, using glass slides as substrates.

The silicon wafers, needed for determination of the layer thickness via atomic force microscopy (AFM, Bruker-Innova), were preventively cleaned and partially masked with a stable adhesive tape during the plasma deposition. AFM operating in the tapping mode was also used to examine the topography and roughness of the polymer and composite thin films. The root mean square roughness (R_q) values were derived from (10x10 μm) AFM images. The metal particle size, size distribution, and metal diffraction patterns were determined by the transmission electron microscopy (TEM) micrographs coupled with selected area electron diffraction (SAED). These characterizations were carried out on a JEOL (STEM 2100) microscope operating at 200 kV. The samples must have a thickness lower than 100 nm and deposited on nickel grids (Formvar/carbon film, 200 mesh, Ni, USA / Canada).

The FTIR-ATR spectra were recorded in the absorbance mode in the range of 400–4000 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} using 32 scans. Polypropylene (PP) (Goodfellow Production, England) was used as organic substrates for the deposition of plasma polymers and plasma polymer/metal nanocomposites. XPS determination of surface structures deposited onto silicon wafers (100) was carried out on an Axis Nova (Kratos) instrument at the Institut des Matériaux de Nantes, France. The emission was analyzed at a take-off angle of 90° relative to the sample surface, yielding a sampling depth of maximal 10 nm due to the mean free path of the electrons. The curve fitting was performed using CasaXPS software (Casa Software Ltd.). The peak shape was chosen with Gaussian (70%)/Lorentzian (30%) curve fitting and quantification was reliable to $\pm 5\%$.

2.4. Gas sensing

An iodine *ex-situ* doping method (out of the plasma reactor) has been used in this work to obtain NH_3 sensitive thin films. It consists of introducing the polymer and nanocomposite films into a chamber saturated with iodine vapours (I_2 , Aldrich) during 48 h.

A sealed measuring chamber has been inserted into the UV-Vis spectrophotometer, in which a stream of nitrogen gas containing ammonia was passed through the gas sensor films. The concentration of NH₃ gas in the measuring chamber was varied by mixing different flows of NH₃ gas and 500 sccm of N₂ gas. The concentration of NH₃ (ppm) was defined as the ratio of the flow rate of NH₃ gas to the total flow rate of NH₃ and N₂ gases. In this work, the ammonia concentration was varied between 92 and 4618 ppm. The wavelength of the light source used in this work was fixed at 430 nm. All experiments were performed at room temperature. Sensitivity (S) was calculated as (A-A₀)/A₀ ratio, where A₀ is the initial optical absorbance of the sensor under N₂ and A, the absorbance of the sensor when exposed to ammonia gas.

3. Results and discussion

In order to describe the plasma polymer/silver interaction mechanisms, the silver chemical affinities towards plasma polymers, and the polymer chemical functions involved with, are first investigated. In a second time, the silver particle size, and particle size distribution are examined according to the polymer matrix. We are interested in three polymer matrices with different chemical functions: pp-ANI, pp-AAI and pp-HDFD. The interest of such composite materials is finally demonstrated through the study of its gas sensitivity using pp-ANI as matrix, which is well known to be sensitive to ammonia.

3.1. Silver chemical affinity towards plasma polymers

The Table 1 shows the XPS quantification of the different elements present in the polymer and composite materials. The presence of oxygen in plasma polymers deposited from monomers which do not contain oxygen (like ANI and HDFD) is due to the fact that the plasma polymer surfaces remain active and react with atmospheric oxygen after the films are removed from the reactor chamber.^{27- 29} As well as, the lower experimental ratios than the theoretical ones expected from the starting monomer N/C (0.1 vs. 0.16), O/C (0.23 vs. 0.33),

and F/C (1 vs. 1.7) of pp-ANI, pp-AAI and pp-HDFD respectively is mostly ascribed to fragmentations of the monomer in the r.f. glow discharge followed by a loss of nitrogen, oxygen, and fluorine during the polymerization^{30,31}. Moreover, the surface rearrangement phenomena of plasma polymers can also contribute to these theoretical and experimental differences^{32,33}.

All the composites are shown to contain Ag, C, and O near their surfaces, in addition to N for pp-ANI matrix and F for pp-HDFD one. A decrease in nitrogen and fluorine percentages is observed for the pp-ANI and pp-HDFD composites, with at the same time, an increase in the oxygen percentage. We can suppose that nitrogenated and fluorinated groups move from the surface to the bulk of the polymers when dipped in the aqueous solutions. The presence of AgNPs leaves this organization fixed once the composite is formed. The increase of the O percentage for the pp-ANI and pp-HDFD composites may be explained by the higher reactivity of the latter for which active species are mainly diradicals, whereas monoradicals species are principally created in pp-AAI³⁴.

The characteristic doublet at 368.6 eV and 374.6 eV of Ag3d_{5/2} and Ag3d_{3/2} with a difference of 6 eV, indicates that silver particles have been successfully synthesized^{14,35}. As we see, the silver atomic percentage is more or less pronounced according to the type of the polymer, since pp-ANI shows the most significant amount of silver (4.9%), then pp-AAI (0.9%) and pp-HDFD matrix (0.1%). One of the main reasons for this difference is the type of interaction that exists between the polymer functional groups and the metal ions.

Table 1. XPS quantification of the different elements present in polymers and nanocomposites.

	Atomic Percentages (%)				
	C	N	O	F	Ag
Bare pp-ANI	87.1±4.3	9.2±0.5	3.7±0.2	-	-
pp-ANI after impregnation+reduction	82.7±4.1	6.6±0.3	5.8±0.3	-	4.9±0.2
Bare pp-AAI	81.2±4.1	-	18.8±0.9	-	-
pp-AAI after impregnation+reduction	81.1±4	-	17.9±0.9	-	0.9±0.04
Bare pp-HDFD	50.2±2.5	-	0.4±0.02	49.4±2.5	-
pp-HDFD after impregnation+reduction	52.6±2.6	-	1.4±0.07	45.9±2.3	0.1±0.01

To identify which chemical functions are involved with plasma polymer/silver interactions, XPS studies of N1s, and O1s are presented in Table 2. Concerning pp-ANI, the N1s spectra can be decomposed into three peaks at 398.7 and 399.7 eV, attributed to the imine ($-N=$) and amine ($-NH-$) groups of polyaniline, respectively, and at higher binding energy (400.6 eV)

due to the positively charged nitrogen groups ($-NH_3^+$)^{36- 39}. The decrease of amine functions of pp-ANI after adding metallic salt indicates that this last is oxidized by the silver ions to

increase the level of doping ($-NH_3^+$), showing that Ag^+ ions play the role of oxidizing dopant.

The FTIR-ATR spectra (Figure 2-a) also reveal that the amines are the main chemical groups that interact with silver ions, by the decrease of the band at 3370 cm^{-1} (ν_{N-H}). This result

shows that the interaction of the ($-NH_3^+/-NH-$) redox couple of pp-ANI with the silver ions is favored compared to the ($-N=/-NH-$) one whose standard potential ($E^\circ(-N=/-NH-) = 0.7-0.75\text{ V}^{40}$) is too close to that of the silver ions ($E^\circ(Ag^+/Ag^\circ) = 0.80\text{ V}^{41,42}$).

To get a complete reduction of Ag^+ , the NaBH_4 solution ($E^\circ = -1.24 \text{ V}$) induces not only the reduction of the remaining metallic ions but also that of pp-ANI, where we observe a decrease of the imine ($-\text{N}=\text{}$) functions and an increase of the amine ones ($-\text{NH}-$) (Table 2-a), whereas the $-\text{NH}^+$ -concentration remains unchanged. The fact that NaBH_4 is not able to reduce the $-\text{NH}^+$ -groups into amines ones suggests that the redox standard potential of $-\text{NH}^+/-\text{NH}-$ is close to that of NaBH_4 .

Regarding pp-AAI, the polymer chain of pp-AAI is also oxidized by silver ions, as shown by the O1s decomposition⁴³ where a remarkable decrease of $\text{C}-\underline{\text{O}}\text{H/R}$, $\underline{\text{O}}-\text{C}-\underline{\text{O}}$, with an increase of $\text{C}=\underline{\text{O}}$ is observed (Table 2-b). This result is also well observed by the FTIR-ATR spectra of pp-AAI (Figure 2-b), by the decrease of the characteristic band at 3380 cm^{-1} assigned to νOH , and which indicates the interaction between OH functions and Ag^+ . Thereafter, to get a complete reduction of Ag^+ , the NaBH_4 solution induces also the reduction of pp-AAI where an important increase of the hydroxyl functions is observed after reduction (Table 2-b and Figure 2-b). All these results are consistent with the standard potentials of pp-AAI ($E^\circ (\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}) = -0.16 \text{ V}$ ⁴⁴), silver and NaBH_4 .

Table 2. Atomic percentages of the different components present in the high resolution XPS spectra of (a) N1s of pp-ANI, and (b) O1s of pp-AAI after impregnation+reduction.

	-N= (398.7±0.2 eV)	-NH- (399.7 eV)	+. - NH - (400.6 eV)	-NH/-N=	+. - NH -/-N=
Bare pp-ANI (fwhm = 1.4 eV)	6.2 ±0.3	82.7 ±4.1	11 ±0.5	13.3±1.3	1.8±0.2
pp-ANI after impregnation (fwhm = 1.3 eV)	6.8±0.3	76.9±3.8	16.3±0.8	11.3±1.1	2.4±0.2
pp-ANI after impregnation+reduction (fwhm = 1.4 eV)	4.4±0.2	80.5±4	15.1±0.7	18.2±1.8	3.4±0.3

(a)

	C-OH/R, O-C-O (532.8±0.1 eV)	C=O (533.9±0.1 eV)
Bare pp-AAI (fwhm = 1.5 eV)	91.4±4.6	8.6±0.4
pp-AAI after impregnation (fwhm = 1.8 eV)	65.6±3.3	34.4±1.7
pp-AAI after impregnation+reduction (fwhm = 1.7 eV)	98±4.9	2±0.1

(b)

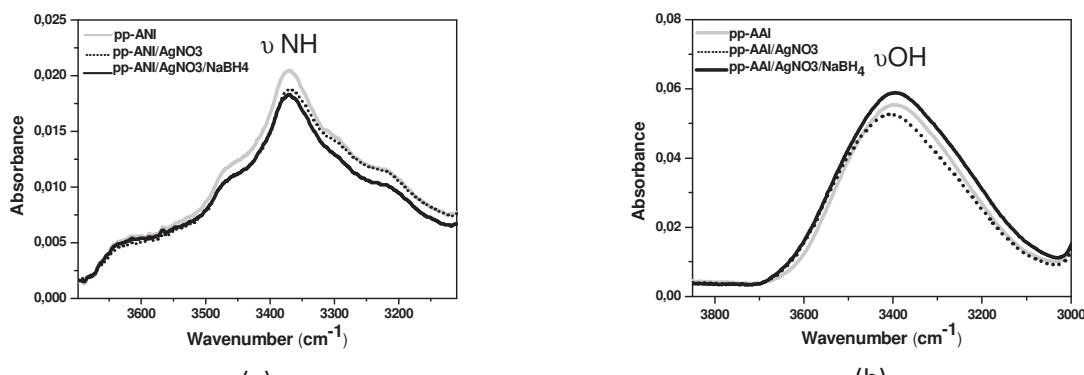


Figure 2. FTIR-ATR spectra of (a) pp-ANI, and (b) pp-AAI after impregnation+reduction.

The oxidation of the polymer chains of pp-ANI and pp-AAI after impregnation in the metallic salt solution, must therefore be accompanied by a reduction of Ag^+ ions. For pp-ANI (Figure 3 a-b) and pp-AAI (Figure 3 c-d) matrices containing silver, the $\text{Ag } 3\text{d}_{5/2}$ peak envelop is decomposed into two component peaks at 366.9 eV and 368.9 eV, which correspond to two different oxidation states of silver, namely silver oxide (Ag^{+1}) and metallic silver (Ag°), respectively. It is known that a metal ion having a higher standard potential than a polymer, once in contact, can be spontaneously reduced by this last to form zero-valent metal. This is the case of pp-ANI used as a polymeric matrix and as silver reducing agent. The incomplete reduction even after adding NaBH_4 , may be explained by the strong interaction between Ag^+ and nitrogen functions, and the possible formation of complex as shown by XPS (Figure 3 a-b). It has already been reported the formation of coordination bonds of nitrogen-containing polymers such as polyaniline⁴⁵, poly(1,8-diaminonaphthalene)⁴⁶, polyacrylonitrile⁴⁷ with silver ions due to the nitrogen free electron pair that interacts with the metal ions.

Based on the standard potential of pp-AAI ($E^\circ (\text{C=O/C-O}) = -0.16 \text{ V}$ ⁴⁴), Ag^+ is reduced to the metallic form (97.2 % of Ag°) by this last (Figure 3 c-d). In fact, the use of alcohols as reductants is well known in the literature.⁴⁸ In contrast with pp-ANI, no silver ions are observed after reduction, and all the remaining Ag^+ ions are converted to Ag° , which shows that the only type of interaction between Ag^+ and OH functions is the electrostatic one.

It has been shown in the literature, a decrease of the free electrons pair ability to form a coordinating bond with a metal, when the electronegativity of atoms increases.^{49,50} The capability of electron donating of nitrogen in pp-ANI is then higher than that of oxygen in pp-AAI since the electronegativity of nitrogen is lower than that of oxygen. Additionally, the pp-ANI structure is rich in π electrons (aromaticity) which further promotes the coordination between Ag^+ and N atoms, thus explaining this higher affinity of Ag^+ towards pp-ANI (4.9% of Ag) compared to pp-AAI (0.9% of Ag).

For pp-HDFD (Figure 3 e-f), the Ag $3d_{5/2}$ decomposition shows that silver is present in its metallic state. Due to the weak interaction between silver ions and the fluorine components (0.1% Ag), it can be predicted that the oxygen functions present in a very small quantity (0.4%) could interact with the silver ions and reduce them.

Therefore, as we observe, the plasma polymers play the role of reducing agents, contributing to the formation of metallic particles.

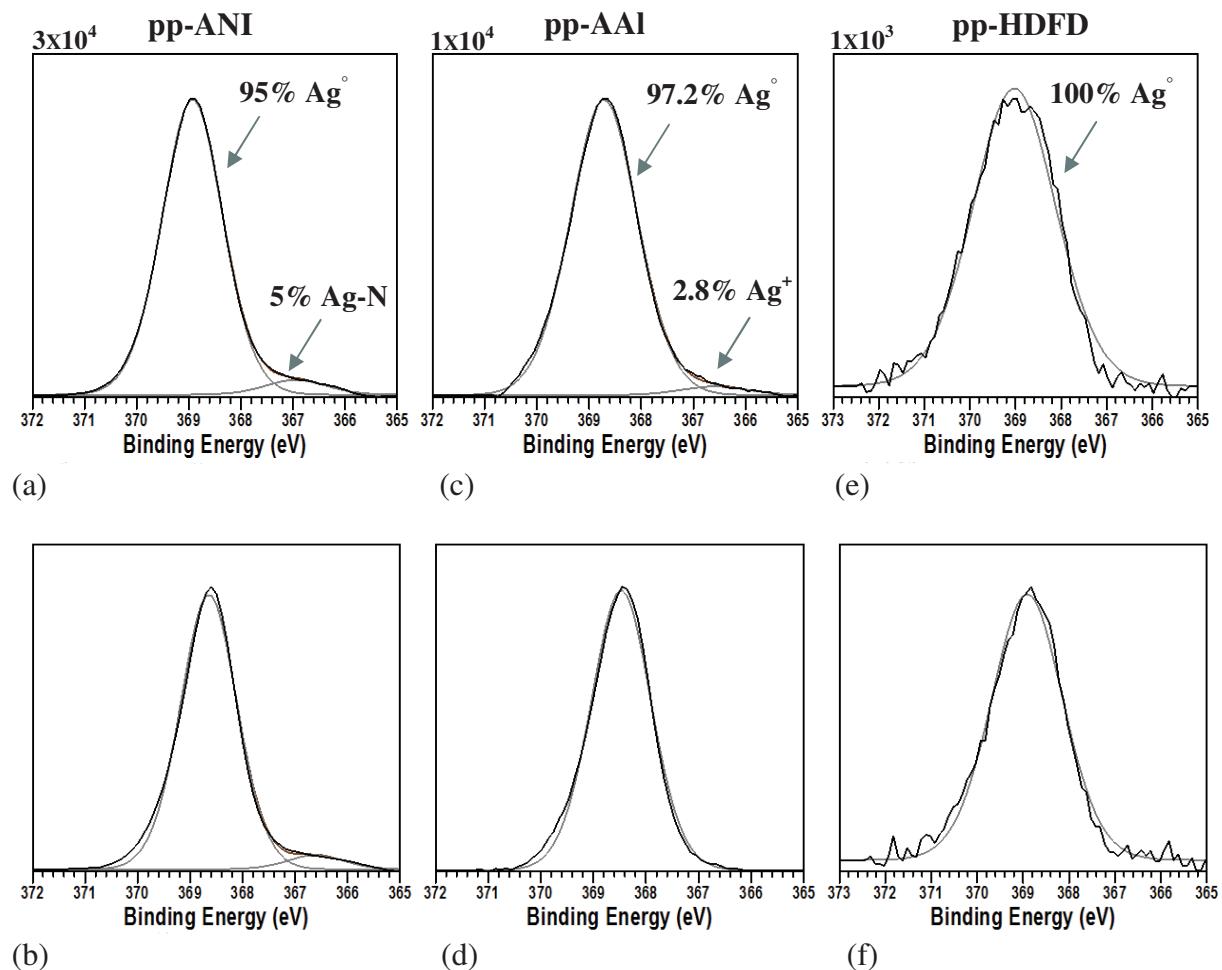


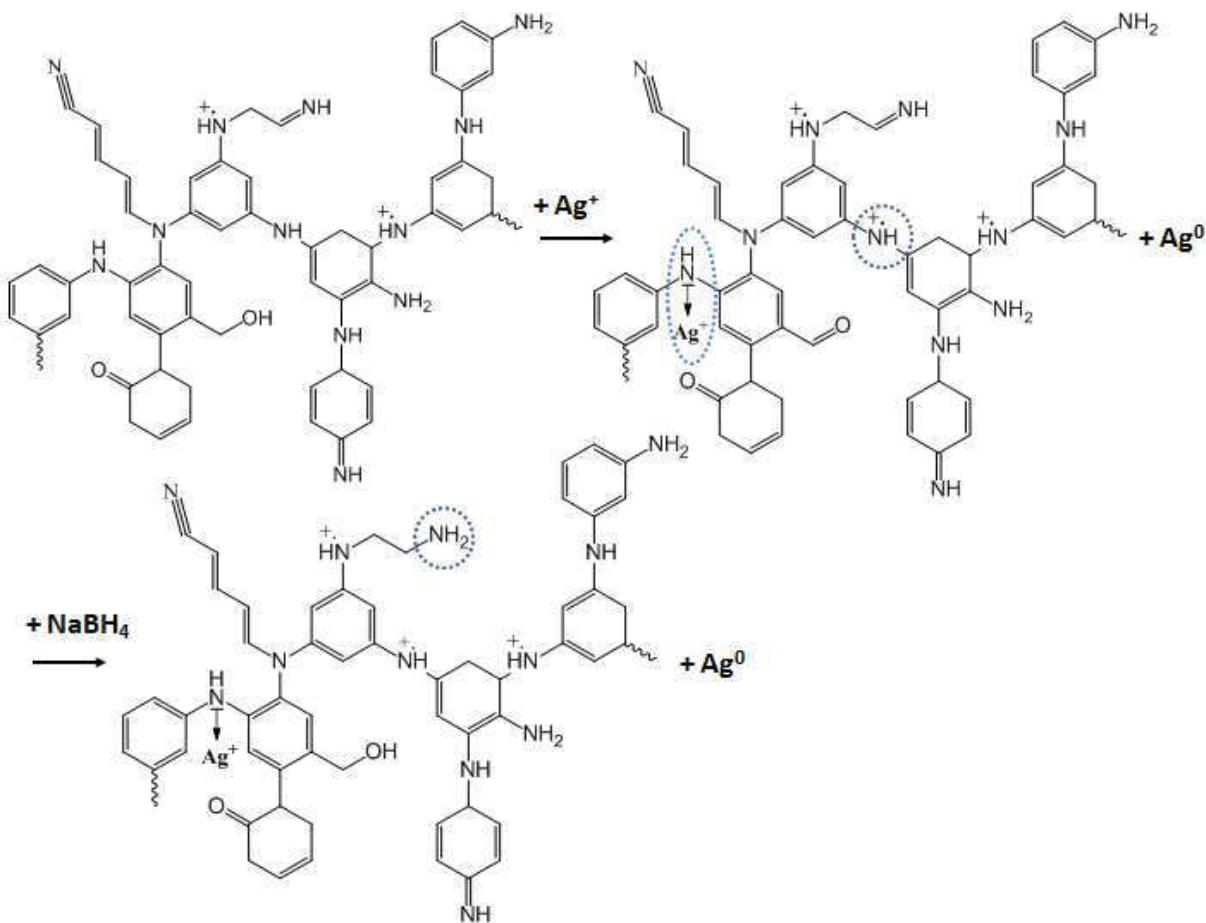
Figure 3. Ag $3d_{5/2}$ high resolution XPS spectra of (a) pp-ANI, (c) pp-AAI, (e) pp-HDFD after impregnation, and (b) pp-ANI, (d) pp-AAI, (f) pp-HDFD after impregnation+reduction.

Following these results, the proposed interaction mechanism between pp-ANI and silver salt on the one hand, and the reducing agent on the other hand is presented in scheme 1, according

to the results observed by FTIR-ATR and XPS. The chemical structure of pp-ANI is non-linear due to the fragmentation and the recombination of the monomer in the plasma phase. This fragmentation can give rise to a loss of aromaticity either by the aromatic ring opening or by the π -bond scission in the aromatic ring. pp-ANI mainly contains amine functions, with some imines and positively charged nitrogen groups, in addition to oxygen functions following the post-oxidation of the polymer.

There are two different reactions that occurred during the pp-ANI/AgNPs formation. One of them is the electrostatic interaction between Ag^+ and pp-ANI followed by the reduction of Ag^+ leading to the metallic nanoparticles Ag° , where at the same time, pp-ANI is oxidized

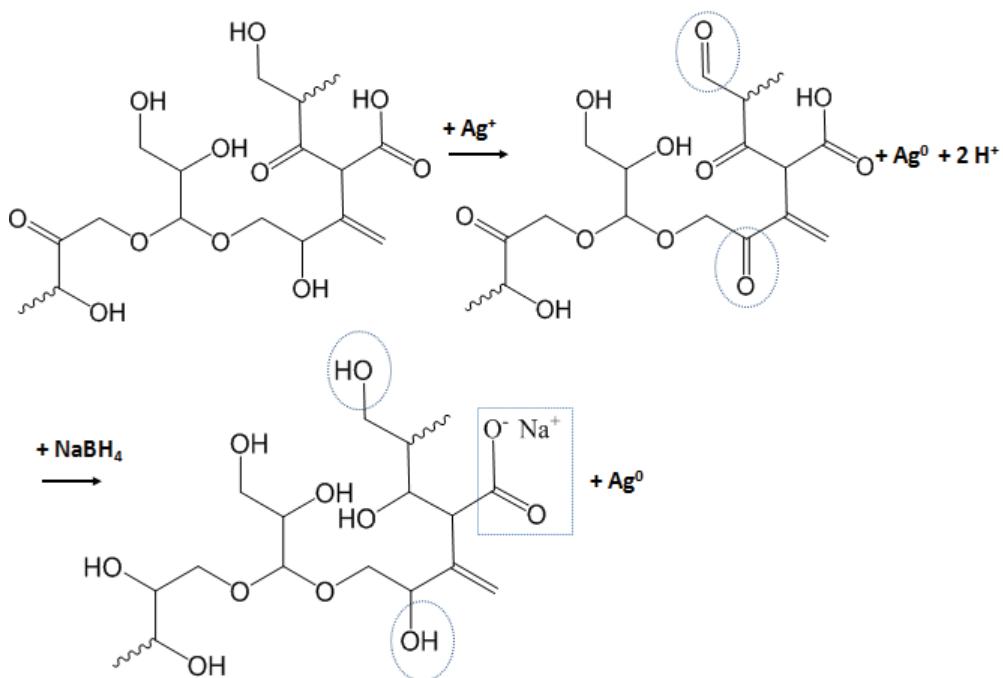
(increase of $-\text{NH}_2^+$). The other one is the complexation of Ag^+ with the amine groups. Thus, the interactions are of electrostatic and coordination type⁵¹, with taking into consideration that the electrostatic interaction followed by the reduction is more predominant than that of the complexation. After reduction, the imines functions are reduced by the NaBH_4 solution into amines.



Scheme 1. Complexation and electrostatic interactions between Ag^+ and pp-ANI.

Concerning pp-AAI, its chemical structure is also non-linear due to the fragmentation and the recombination of the monomer in the plasma phase. pp-AAI mainly contains hydroxyl functions, with some carbonyl and carboxyl functions.

The mechanism that can be involved in the formation of Ag° in the pp-AAI matrix is presented in scheme 2, where only the electrostatic interaction mechanism is involved in the nanocomposite formation, followed by the reduction of Ag^+ . At the same time, hydroxyl groups of pp-AAI are oxidized to form $-\text{C}=\text{O}$ groups corresponding either to a ketone, an aldehyde or a carboxyl group. After reduction, the $-\text{C}=\text{O}$ groups are reduced to hydroxyl ones, and a new bond is formed ($\text{COO}^- \text{Na}^+$) which results from the interaction of pp-AAI with the NaBH_4 solution.



Scheme 2. Electrostatic interactions between Ag^+ and pp-AAI.

3.2. Repartition and size distribution of silver nanoparticles

AFM studies are carried out to examine the surface roughness of the different polymers and composite layers. The root mean square roughness values of the surfaces (R_q) are presented in Table 3. R_q is about 0.3 ± 0.1 and 0.9 ± 0.1 nm for pp-ANI and pp-AAI respectively, in comparison to about 1.3 ± 0.1 nm for pp-HDFD, indicating that this last exhibited the highest surface roughness, associated with a degradation and aggregation behavior, induced by fluorinated radicals⁵². After silver particles addition, an increase of the R_q for all the polymers is observed. For pp-ANI, the R_q increases from 0.3 to 2.8 ± 0.2 nm, for pp-AAI it increases from 0.9 to 2.9 ± 0.2 nm, and from 1.3 to 5.3 ± 0.2 nm for pp-HDFD. The high quantity of silver particles inserted in pp-ANI compared to pp-AAI, explains the more pronounced increase in R_q . Although the amount of silver inserted in pp-AAI is more important than in the case of pp-HDFD, the increase in R_q is lower. Following these results, the R_q values are then not only attributed to the amount of silver particles but also to their size which will be studied afterwards.

Table 3. Root mean square roughness values of the different polymer and composite layers.

Samples	Rq (nm)
Bare pp-ANI	0.3±0.1
pp-ANI after impregnation+reduction	2.8±0.2
Bare pp-AAI	0.9±0.1
pp-AAI after impregnation+reduction	2.9±0.2
Bare pp-HDFD	1.3±0.1
pp-HDFD after impregnation+reduction	5.3±0.2

The samples were investigated by transmission electron microscopy (TEM) to visualize the size and shape of silver particles. Spherical nanoparticles of 7.4 ± 0.4 nm and 12 ± 1.2 nm mean diameter are obtained for pp-AAI and pp-ANI as matrices, respectively (Figure 4). The smallest metal inclusions with the narrowest size distribution are produced by using pp-AAI (Figure 4 b-e). Moreover, for pp-HDFD, the weak chemical affinity between silver and the fluorocarbon film contributes to aggregate silver nanoparticles, inducing a broader size distribution in the range of 6 to 40 nm (Figure 4 c-f)^{53,54}. Accordingly, we can say that silver nanoparticles likely prefer to interact with each other rather than with the pp-HDFD matrix, thus the Rq value obtained for the fluorinated composite is well related to the aggregation of silver particles.

The electron diffraction pattern coupled to TEM makes it possible to study the structure of the crystallized materials. The inset SAED patterns revealed that the diffraction rings from inner to outer, with d -spacings of 2.4, 2, 1.4, and 1.2 Å could be indexed as (111), (200), (220), and (311) reflections, respectively, corresponding to face-centered cubic silver structure (fcc). These values are consistent with diffraction data of fcc silver metal. These results confirm the

crystallinity of silver nanoparticles with typical crystalline dots, in contrast to the amorphous structure of polymers.

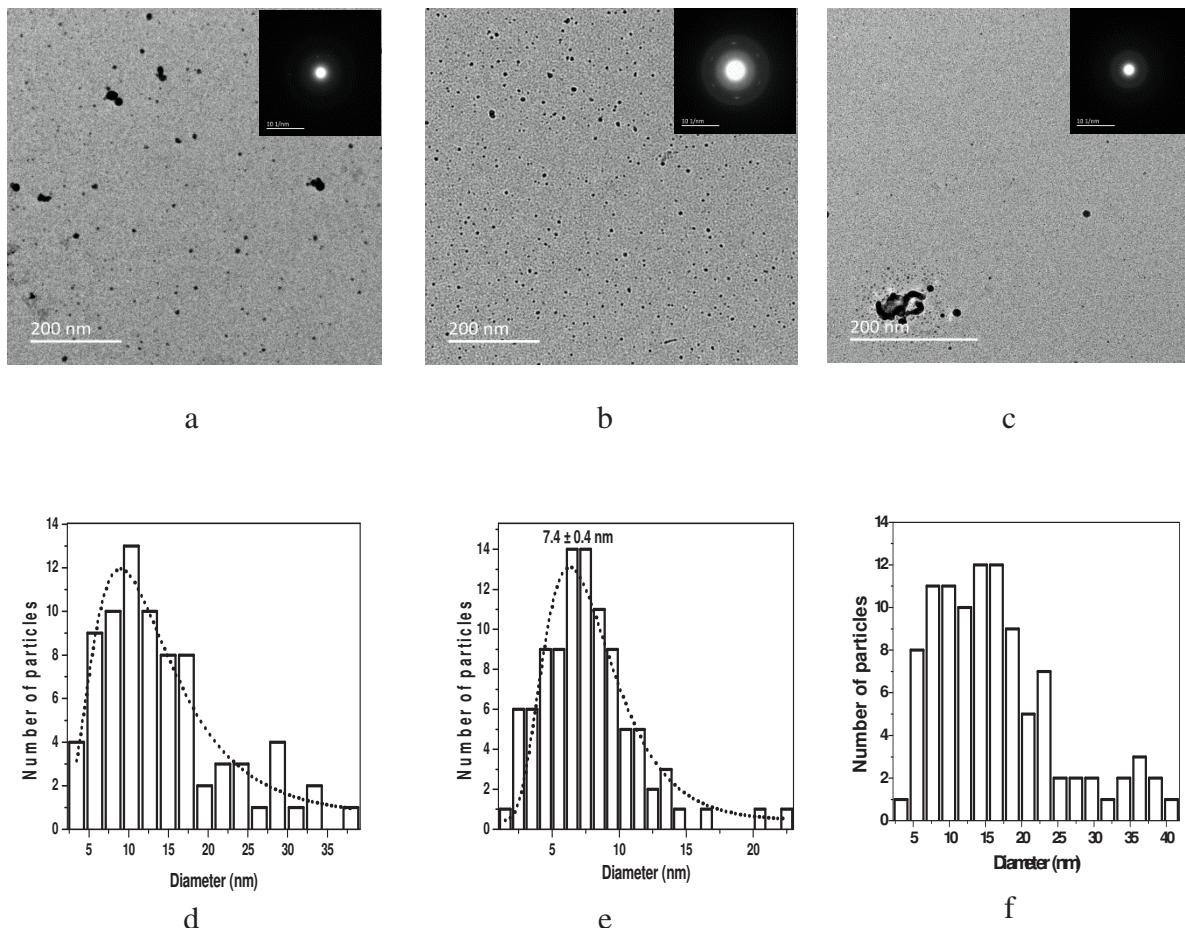


Figure 4. TEM images (the inset is a SAED pattern) and particle size distribution of (a,d) pp-ANI, (b,e) pp-AAl, and (c,f) pp-HDFD after impregnation+reduction.

To confirm the formation of AgNPs, UV-Vis absorption spectroscopy has been demonstrated to be an effective tool, which depends on the Surface Plasmon Resonance (SPR)^{13,15,55,56}. Figure 5 shows the UV-Visible absorbance spectra of plasma polymers before and after incorporation of AgNPs. pp-ANI shows one peak at 260 nm assigned to $\pi-\pi^*$ transition of benzene rings with a shoulder at 290 nm assigned to polaron- π^* ^{32,57}. pp-AAl shows a peak at 253 nm assigned to C-O, C=O, C=C¹⁴, and for pp-HDFD, a peak at 251 nm attributed to CF, CF₂ is observed^{58,59}. Previous studies have shown that spherical AgNPs contribute to the

absorption band at around 400 nm in the UV-visible spectra.⁶⁰⁻⁶² A SPR band characteristic of AgNPs is detected around 426 ± 5 nm for pp-ANI, and pp-AAI after impregnation, confirming the formation of spherical AgNPs in the plasma polymer matrices. However, after reduction, a slight increase of the peak intensity is observed in the case of pp-ANI, in contrast to pp-AAI, where the peak position, shape and intensity are changed. Taking into account that the peak position is very dependent on the nanoparticle size^{63,64}, the nanoparticles present in pp-AAI (SPR band at 399 nm) are then much smaller than those present in pp-ANI (SPR band at 423 nm), and the size distribution is narrower, due to the narrower shape of the peak, thus supporting the results obtained by TEM. However, in the case of pp-HDFD, the absence of a characteristic peak of silver nanoparticles in the range of 400-430 nm, confirms the formation of larger silver particles that tend to agglomerate⁵⁵, in addition to the low incorporated amount (0.1%). All these observations show the effect of the nature of the polymer matrix on the size and particle size distribution of AgNPs.

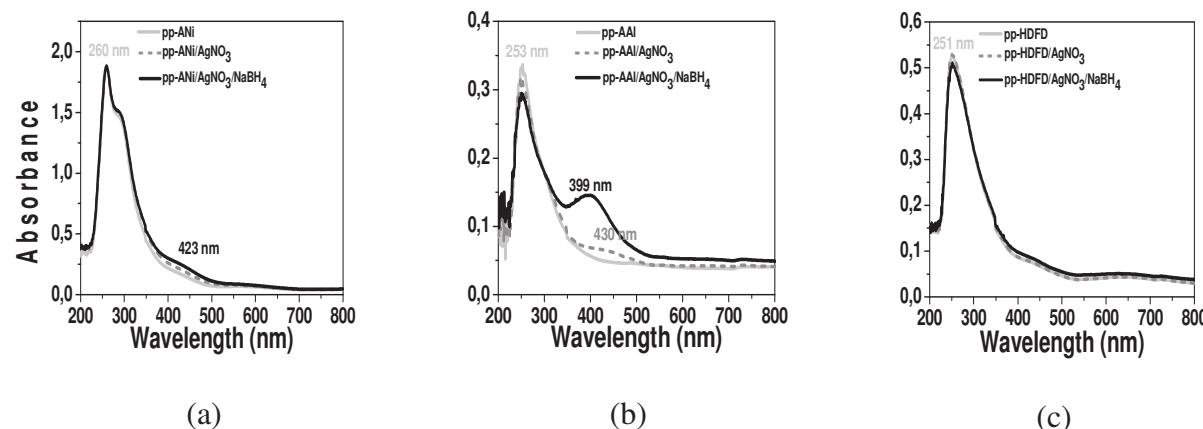


Figure 5. UV-Vis spectra of (a) pp-ANI, (b) pp-AAI, and (c) pp-HDFD after impregnation+reduction ($P = 30$ W, D.C = 50 %, $f = 30$ kHz).

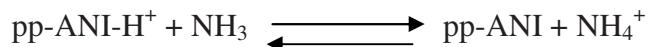
In conclusion, the results obtained by AFM and TEM are in good agreement with the results of UV-Vis absorption measurements. A uniform size distribution of AgNPs (narrower plasmon band) and smallest particle size of 7.4 ± 0.4 nm (SPR wavelength centered at 399 nm)

are obtained by using pp-AAI as matrix. In contrast, the fluorocarbon film (pp-HDFD) exhibits particular behavior, where a low affinity of silver is observed with a tendency to aggregate.

3.3. Gas sensing properties

In this part, we will show how the sensitivity of ammonia detection is improved when silver nanoparticles are inserted into pp-ANI matrix.

Typically, the interaction of ammonia gas with polyaniline is governed by the amount of absorption sites, which are the positively charged nitrogen groups (polarons). This doping/dedoping interaction can be schematically expressed by the following equation^{21,65,66}:



This conductive form (pp-ANI-H⁺) is obtained by oxidative or acidic doping leading to the creation of positively charged nitrogen groups. In this work, the oxidative doping by iodine is used for bare pp-ANI and pp-ANI/AgNPs composite to create more absorption sites^{20, 21},

taking into account that pp-ANI shows already the presence of some absorption sites - NH -⁺. as analysed by XPS (Table 2).

The sensitivity of the layers containing or not AgNPs as a function of ammonia concentration is illustrated in Figure 6. The layers sensitivity increases in a non-linear way when the ammonia concentration increases and tends to reach a plateau. This behaviour is explained by the saturation of the absorption sites at a certain ammonia concentration. Nevertheless, the ammonia vapour-sensing response of the layer with AgNPs is found to be higher than that without AgNPs, for all ammonia concentrations. The introduction of metal nanoparticles onto the polymer matrix is then effective in promoting the sensing response to ammonia. In order

to explain the above observations, the chemical and morphological structures of these sensing layers are studied as follows.

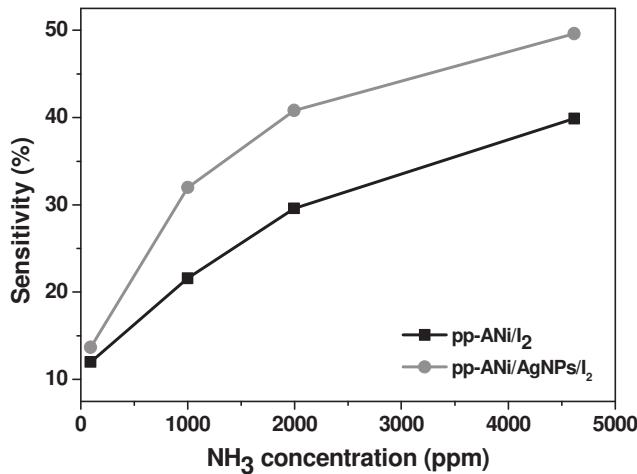


Figure 6. Sensitivity of bare doped pp-ANI and doped pp-ANI/AgNPs composite as a function of ammonia concentration.

On the one hand, the N1s XPS spectra (Table 2) show higher number of absorption sites (+. - NH - at 400.6 eV) for pp-ANI containing AgNPs (thanks to Ag⁺ oxidative doping agents) than for bare pp-ANI, thus inducing in the end a better sensitivity. This increase in absorption sites is also observed by UV-Vis, where the shoulder at 290 nm assigned to polaron-π* increases after adding AgNPs (Figure 5).

On the other hand, XPS atomic ratios I/N obtained after 24 h of I₂ doping, show a higher ratio value for pp-ANI containing AgNPs (0.6±0.06) than for pp-ANI (0.5±0.05), which means that the presence of AgNPs seems to provide a better interaction between pp-ANI and I₂. Moreover it is worth to note that the morphological structure of these sensitive layers cannot be neglected. A rougher doped pp-ANI/AgNPs layer ($R_q = 5.8 \pm 0.2$ nm) is obtained compared to doped pp-ANI ($R_q = 0.5 \pm 0.1$ nm) (Figure 7). Thus, the presence of AgNPs leads to a higher

surface-to-volume ratio that facilitates the diffusion of doping agents and ammonia molecules inside pp-ANI, hence facilitating their interactions^{66,67}.

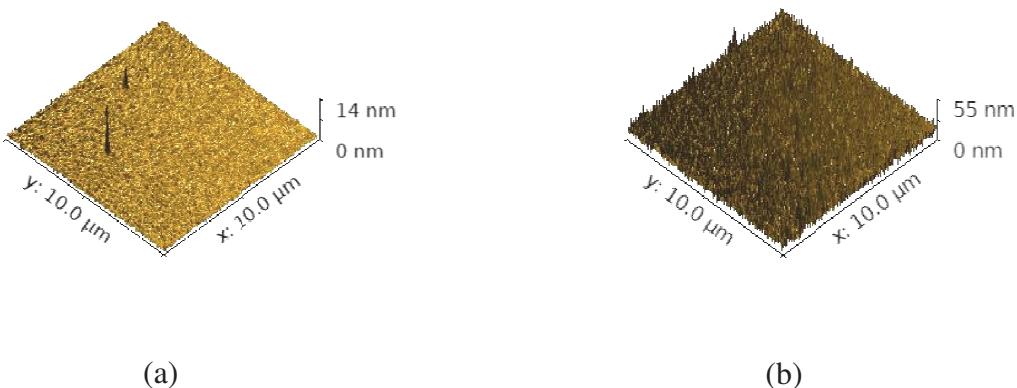


Figure 7. AFM images of (a) bare doped pp-ANI, and (b) doped pp-ANI/AgNPs composites.

4. Conclusions

To summarize, we succeeded in the formation of silver nanoparticles in the different plasma polymer layers but in different percentages and distribution according to the plasma polymer. pp-AAI is the most suitable matrix for the formation of the smallest particle size and the narrowest particle size distribution. But in terms of silver amount, pp-ANI with amine functions shows a very pronounced affinity towards AgNPs, in comparison to the other polymeric matrices explained by the structure of pp-ANI rich in π electrons, as well as the lower electronegativity of N atom compared to O and F ones. We have also demonstrated that AgNPs inserted into pp-ANI result in the improvement of sensitivity towards NH₃, due to a change in the chemical and morphological structure of the polymer after adding AgNPs.

References

1. A. L. Stepanov, S. N. Abdullin, Y. V. Petukhov, Y. N. Osin, R. I. Khaibullin, and I. B.

- Khaibullin, Formation of metal-polymer composites by ion implantation, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* 80 (2000) 23–28.
2. G. V. Ramesh, S. Porel, and T. P. Radhakrishnan, Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2646.
 3. Q. Chen, M. Zhou, Y. Fu, J. Weng, Y. Zhang, L. Yue, F. Xie, and C. Huo, Magnetron sputtering synthesis silver and organic PEO nanocomposite, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5576–5578.
 4. K. Gupta, P. C. Jana, and A. K. Meikap, Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite, *Synth. Met.* 160 (2010) 1566–1573.
 5. J. Shan and Z. Ma, A review on amperometric immunoassays for tumor markers based on the use of hybrid materials consisting of conducting polymers and noble metal nanomaterials, *Microchim. Acta,* 184 (2017) 969–979.
 6. S. Prakash, T. Chakrabarty, A. K. Singh, and V. K. Shahi, Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications, *Biosens. Bioelectron.* 41 (2013) 43–53.
 7. G. V Ramesh, S. Porel, and T. P. Radhakrishnan, Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2646.
 8. M. Trchová and J. Stejskal, The reduction of silver nitrate to metallic silver inside polyaniline nanotubes and on oligoaniline microspheres,” *Synth. Met.*, 160(13–14) (2010) 1479–1486.
 9. P. Xu, X. Han, B. Zhang, N. H. Mack, S. H. Jeon, and H. L. Wang, Synthesis and characterization of nanostructured polypyrroles: Morphology-dependent

- electrochemical responses and chemical deposition of Au nanoparticles, *Polymer* (Guildf). 50 (2009) 2624–2629.
10. N. Cioffi, L. Torsi, I. Losito, L. Sabbatini, P. . Zambonin, and T. Bleve-Zacheo, Nanostructured palladium–polypyrrole composites electrosynthesised from organic solvents, *Electrochim. Acta.*, 46 (2001) 4205–4211.
11. P. Pascariu, A. Airinei, M. Grigoras, L. Vacareanu, and F. Iacomi, Metal-polymer nanocomposites based on Ni nanoparticles and polythiophene obtained by electrochemical method, *Appl. Surf. Sci.* 352 (2015) 95–102.
12. K. Vasilev, V. Sah, K. Anselme, C. Ndi, M. Mateescu, B. Dollmann, P. Martinek, H. Ys, L. Ploux, and H. J. Griesser, Tunable antibacterial coatings that support mammalian cell growth, *Nano Lett.* 10 (2010) 202–207.
13. V. Kumar, C. Jolivalt, J. Pulpitel, R. Jafari, and F. Arefi-Khonsari, Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.*, 101 A (2013) 1121–1132.
14. A. Fahmy, J. Friedrich, F. Poncin-Epaillard, and D. Debarnot, Plasma polymerized allyl alcohol/O₂ thin films embedded with silver nanoparticles, *Thin Solid Films.*, 616 (2016) 339–347.
15. A. Airoudj, L. Ploux, and V. Roucoules, Effect of plasma duty cycle on silver nanoparticles loading of cotton fabrics for durable antibacterial properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015).
16. E. Kosenko, Y. Kaminsky, E. Grau, M. D. Miñana, S. Grisolía, and V. Felipo, Nitroarginine, an inhibitor of nitric oxide synthetase, attenuates ammonia toxicity and ammonia-induced alterations in brain metabolism, *Neurochem. Res.* 20 (1995) 451–

456.

17. G. Sarala Devi, V. Bala Subrahmanyam, S. C. Gadkari, and S. K. Gupta, NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films, *Anal. Chim. Acta.*, 568 (2006) 41–46.
18. Q. Chang, K. Zhao, X. Chen, M. Li, and J. Liu, Preparation of gold/polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposites and application in ammonia gas detection, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5861–5866.
19. A. Joshi, S. A. Gangal, and S. K. Gupta, Ammonia sensing properties of polypyrrole thin films at room temperature, *Sensors Actuators, B Chem.* 156 (2011) 938–942.
20. A. Airoudj, D. Debarnot, B. Bêche, and F. Poncin-Epaillard, Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite, *Talanta.*, 77 (2009) 1590–1596.
21. T. Mérien, D. Debarnot, V. Rouessac, and F. Poncin-Epaillard, Ammonia absorption study of pulsed-plasma polyaniline by quartz crystal microgravimetry and UV/vis spectrometry, *Talanta.*, 81 (2010) 602–608.
22. X. Ma, G. Li, H. Xu, M. Wang, and H. Chen, Preparation of polythiophene composite film by in situ polymerization at room temperature and its gas response studies, *Thin Solid Films.*, 515 (2006) 2700–2704.
23. S. Cui, H. Pu, G. Lu, Z. Wen, E. C. Mattson, C. Hirschmugl, M. Gajdardziska-Josifovska, M. Weinert, and J. Chen, Fast and selective room-temperature ammonia sensors using silver nanocrystal-functionalized carbon nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 4 (2012) 4898–4904.

24. X. Yang, L. Li, and F. Yan, Polypyrrole/silver composite nanotubes for gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 145 (2010) 495–500.
25. U. V. Patil, N. S. Ramgir, N. Karmakar, A. Bhogale, A. K. Debnath, D. K. Aswal, S. K. Gupta, and D. C. Kothari, Room temperature ammonia sensor based on copper nanoparticle intercalated polyaniline nanocomposite thin films, *Appl. Surf. Sci.* 339 (2015) 69–74.
26. T. Sen, N. G. Shimpi, S. Mishra, and R. Sharma, Polyaniline/ γ -Fe₂O₃nanocomposite for room temperature LPG sensing, *Sensors Actuators, B Chem.* 190 (2014) 120–126.
27. T. R. Gengenbach, Z. R. Vasic, S. Li, R. C. Chatelier, and H. J. Griesser, Contributions of restructuring and oxidation to the aging of the surface of plasma polymers containing heteroatoms,” *Plasmas Polym.* 2 (1997) 91–114.
28. X. Gong, L. Dai, A. W. H. Mau, and H. J. Griesser, Plasma-polymerized polyaniline films: Synthesis and characterization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 36 (1998) 633–643.
29. R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman, and J. Bargon, Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3333–3337.
30. P. A. F. Herbert, L. O’Neill, and J. Jaroszynska-Wolinska, Soft Plasma polymerization of gas state precursors from an atmospheric pressure corona plasma discharge, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4401–4407.
31. P. A. F. Herbert, L. O’Neill, J. Jaroszynska-Wolińska, C. P. Stallard, A. Ramamoorthy, and D. P. Dowling, A comparison between gas and atomized liquid precursor states in the deposition of functional coatings by pin corona plasma, *Plasma Process. Polym.* 8

- (2011) 230–238.
32. D. Debarnot, T. Mérian, and F. Poncin-Epaillard, Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 217–231.
33. A. Fahmy, R. Mix, A. Schönhals, and J. F. Friedrich, Structure–Property Relationship of Thin Plasma Deposited Poly(allyl alcohol) Films, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 477–498.
34. H. Yasuda, M. O. Bumgarner, and J. J. Hillman, Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge. V. Amines and nitriles, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 1403–1408.
35. I. Medina-Ramirez, S. Bashir, Z. Luo, and J. L. Liu, Green synthesis and characterization of polymer-stabilized silver nanoparticles, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.*, 73 (2009) 185–191.
36. X. Li, A. Rafie, Y. Y. Smolin, S. Simotwo, V. Kalra, and K. K. S. Lau, Engineering conformal nanoporous polyaniline via oxidative chemical vapor deposition and its potential application in supercapacitors, *Chem. Eng. Sci.* (2018).
37. M. M. Mahat, D. Mawad, G. W. Nelson, S. Fearn, R. G. Palgrave, D. J. Payne, and M. M. Stevens, Elucidating the deprotonation of polyaniline films by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Chem. C.*, 3 (2015) 7180–7186.
38. Z. F. Li, E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films., 87 (1997) 45–52.

39. S. Kumar, F. Gaillard, G. Bouyssoux, and A. Sartre, High-resolution XPS studies of electrochemically synthesized conducting polyaniline films, *Synth. Met.* 36 (1990) 111–127.
40. P. Xu, X. Han, B. Zhang, Y. Du, and H.-L. Wang, Multifunctional polymer–metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1349–1360.
41. T. Zhao, R. Sun, S. Yu, Z. Zhang, L. Zhou, H. Huang, and R. Du, Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 197–202.
42. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, I. Sapurina, and G. Ćirić-Marjanović, The oxidation of aniline with silver nitrate to polyaniline-silver composites, *Polymer (Guildf).* 50 (2009) 50–56.
43. R. Zeng, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, H. C. Liang, and H. M. Zeng, Interfacial interaction in Ag/polymer nanocomposite films, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1473–1476.
44. T. Yonezawa and N. Toshima, Mechanistic consideration of formation of polymer-protected nanoscopic bimetallic clusters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 4111.
45. G. Nesher, G. Marom, and D. Avnir, Metal-polymer composites: Synthesis and characterization of polyaniline and other polymer αSilver compositions, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4425–4432.
46. X. G. Li, M. R. Huang, and S. X. Li, Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization, *Acta Mater.* 52 (2004) 5363–5374.

47. Y. Wang, Q. Yang, G. Shan, C. Wang, J. Du, S. Wang, Y. Li, X. Chen, X. Jing, and Y. Wei, Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3046–3049.
48. Y. Sun and Y. Xia, Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process, *Adv. Mater.* 14 (2002) 833–837.
49. a Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, “The relative affinities of ligand atoms for acceptors,” *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 12 (1958) 265.
50. H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, and S. Ding, Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 449–453.
51. F. J. Liu, L. M. Huang, T. C. Wen, A. Gopalan, and J. S. Hung, Interfacial synthesis of platinum loaded polyaniline nanowires in poly(styrene sulfonic acid), *Mater. Lett.* 61 (2007) 4400–4405.
52. C. Chahine, Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères, (2013) 1–218.
53. X. Wang, J. Zuo, P. Keil, and G. Grundmeier, Comparing the growth of PVD silver nanoparticles on ultra thin fluorocarbon plasma polymer films and self-assembled fluoroalkyl silane monolayers, *Nanotechnology*, 18 (2007) 265-303.
54. V. Mankad, R. K. Kumar, and P. K. Jha, Investigation of blue-shifted plasmon resonance: An optical properties study of silver nanoparticles, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 5 (2013) 889–894.
55. N. T. Nguyen and J. H. Liu, A green method for in situ synthesis of poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogel thin films with entrapped silver nanoparticles, *J. Taiwan*

Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 2827–2833.

56. S. Ashraf, A. Z. Abbasi, C. Pfeiffer, S. Z. Hussain, Z. M. Khalid, P. R. Gil, W. J. Parak, and I. Hussain, Protein-mediated synthesis, pH-induced reversible agglomeration, toxicity and cellular interaction of silver nanoparticles, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 102 (2013) 511–518.
57. Q. Huang, G. Chen, and J. Liu, One-pot synthesis of polyaniline doped with transition metal ions using H₂O₂ as oxidant, *Polym. Adv. Technol.* (2014).
58. F. Fanelli, Optical emission spectroscopy of argon-fluorocarbon-oxygen fed atmospheric pressure dielectric barrier discharges, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 547–554.
59. I. Vinogradov and A. Lunk, Spectroscopic diagnostics of DBD in Ar/fluorocarbon mixtures - Correlation between plasma parameters and properties of deposited polymer films, *Plasma Process. Polym.* 2 (2005) 201–208.
60. K. Shameli, M. Bin Ahmad, S. D. Jazayeri, S. Sedaghat, P. Shabanzadeh, H. Jahangirian, M. Mahdavi, and Y. Abdollahi, Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 6639–6650.
61. Y. Sun and Y. Xia, Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm, *Analyst*, 128 (2003) 686.
62. K. Stamplecoskie and J. Scaiano, Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles - Supporting Info, *J. Am. Chem. Soc.* (2010) 8.

63. L. Balan, R. Schneider, and D. J. Lougnot, A new and convenient route to polyacrylate/silver nanocomposites by light-induced cross-linking polymerization, *Prog. Org. Coatings.*, 62 (2008) 351–357.
64. G. A. Martinez-Castanon, N. Niño-Martínez, F. Martínez-Gutierrez, J. R. Martínez-Mendoza, and F. Ruiz, Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 1343–1348.
65. H. T. Hien, H. T. Giang, N. Van Hieu, T. Trung, and C. Van Tuan, Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH₃gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 249 (2017) 348–356.
66. S. Mikhaylov, N. Ogurtsov, Y. Noskov, N. Redon, P. Coddeville, J. L. Wojkiewicz, and A. Pud, Ammonia/amine electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO₂nanocomposites. the effects of titania and the surface active doping acid, *RSC Adv.* 5 (2015) 20218–20226.
67. S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, and B. H. Weiler, Polyaniline Nanofiber Gas Sensor: Examination of Reponse Mechanisms, *Nano Lett.* 4 (2004) 491–496.

Chapitre V

**“Study of the formation of plasma copolymers/Ag NPs hybrid
nanocomposites”**

V.1 Introduction

In the two previous chapters, we have studied the amount and the distribution of silver, copper or tin nanoparticles in different homopolymer matrices. This chapter is devoted to the study of more complex composite materials based on plasma copolymer as matrix for metal NPs. Two copolymers with different monomer ratios for each of them are synthesized: p-AAl-co-ANI, and p-AAl-co-HDFD. The influence of the comonomer ratio in the plasma gas phase is first investigated on the chemical and morphological structure of the resulted plasma copolymers and then on the amount and distribution of silver nanoparticles in these last to form the composites.

V.2 Chemical and morphological structure of p-AAl-co-ANI/AgNPs nanocomposites.

Two copolymers are synthesized with a proportion of aniline in the comonomer mixture AAl-co-ANI of 64 or 23% (Cf. “Partie expérimentale”). Concerning the growth kinetics in the pulsed plasma mode (Figure 1), we observe a lower deposition rate of the different copolymers in comparison to that of pp-ANI elaborated under the same plasma conditions ($P = 30 \text{ W}$, $D.C = 50 \%$, $f = 30 \text{ kHz}$, $t_{on} = 17 \mu\text{s}$). The deposition rates of pp-ANI, p-AAl-co-ANI (64%), p-AAl-co-ANI (23%), and pp-AAl are 35.8 ± 1.9 , 18.6 ± 1.2 , 15.7 ± 0.2 , and $14.1 \pm 0.8 \text{ nm/min}$, respectively. It is explained by the “poisoning effect” of oxygenated groups of the monomer on the plasma (co)polymerization. Indeed, the growth mechanism of monomers containing groups such as $-\text{COOH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OH}$, or $-\text{O}-$ is mainly based on monoradical active species rather than diradical ones, thus decreasing the plasma (co)polymerization growth^{1,2}. The higher is the allyl alcohol proportion in the comonomer

mixture; the lower is the deposition rate of the copolymer. For further studies, the thickness of all the copolymers is fixed at a same value of approximately 285 ± 5 nm.

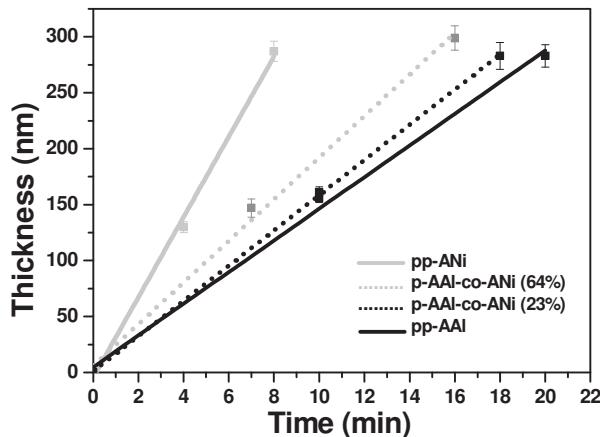


Figure 1. Thickness evolution of pp-ANI, p-AAI-co-ANI (64%), p-AAI-co-ANI (23%), and pp-AAI as a function of the polymerization time under same plasma conditions ($P = 30$ W, $D.C = 50\%$, $f = 30$ kHz, $t_{on} = 17\ \mu s$).

The p-AAI-co-ANI synthesized with different ratios of ANI monomer (64 or 23%) in the plasma phase were analyzed by FTIR and XPS spectroscopies. Figure 2 shows that the FTIR spectra of both p-AAI-co-ANI (64%) and (23%) present the characteristic absorption bands of each AAI and ANI polymer. The assignment of the FTIR bands (normalized in respect to the thickness) is shown in the inset of Figure 2. However, the intensity of the IR bands in the copolymers varies according to the relative proportion of each monomer but in a non-linear way. Indeed, for the chosen aniline proportion, the structure of the obtained copolymer is close to one or another homopolymer: pp-AAI at 23% of ANI in the mixture and pp-ANI at 64%. A shift of about 90 cm^{-1} of the vC-O IR band in the copolymerized films is observed (more evident in the case of p-AAI-co-ANI (23%)), probably due to the electron-withdrawing inductive effect (-I) of NH_2 group^{3,4}. No new IR bands are observed in the copolymer spectra compared to the ones corresponding to each homopolymer. It may suggest that no new

species are formed. This result is confirmed by XPS analyses. Indeed, the C1s XPS spectra of p-AAI-co-ANI coatings are decomposed with the same components than those present in pp-ANI and pp-AAI C1s XPS spectra, without new ones (Table 1). We may therefore conclude that a polymer blend or block copolymers are formed rather than random or alternating copolymers⁵.

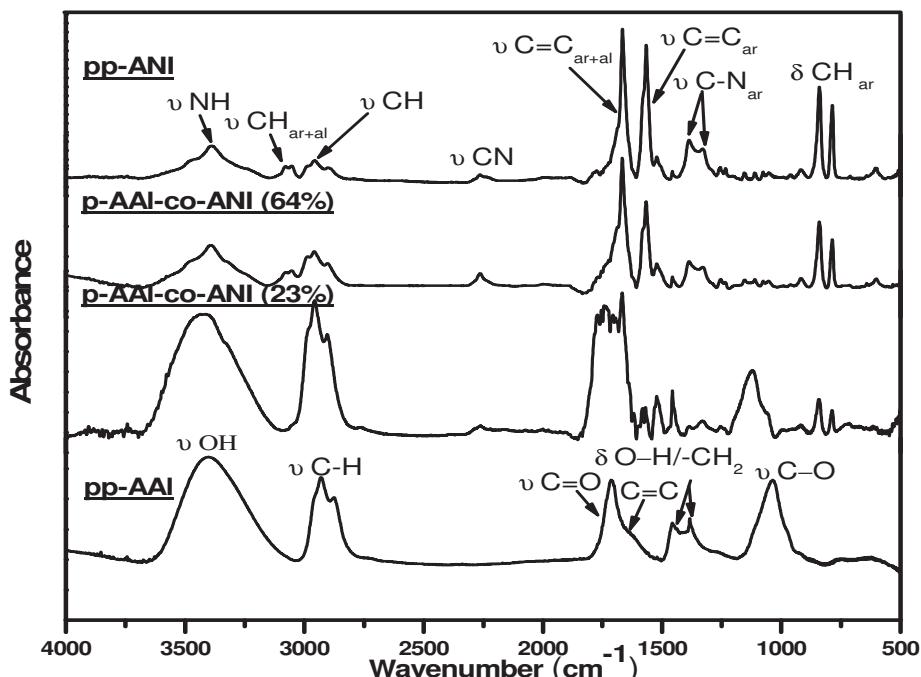


Figure 2. FTIR spectra of pulsed plasma (co)polymerized coatings prepared at different % of ANI ($P = 30$ W, D.C = 50 %, $f = 30$ kHz).

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

Table 1. Atomic percentages of the different components present in the high resolution XPS spectra of C 1s.

	C-C, C-H, C=C (285 eV)	C-N, C=N (285.8±0.1 eV)	C-OH/R, C≡N (286.8±0.1 eV)	O=C-N, C=O (288.1±0.1 eV)	
	%	%	%	%	
pp-ANI	62.2±3.1	25±1.3	10.5±0.5	2.3±0.1	
p-AAI-co-ANI (64%)	64.1±3.2	21±1.1	11.6±0.6	3.2±0.1	
p-AAI-co-ANI (23%)	67.7±3.3	15.2±0.8	12.3±0.6	4.9±0.2	
			C-OH/R (286.4)	C=O (287.8)	<u>COOR</u> (289.2 eV)
			%	%	%
pp-AAI	68±3.4		23.4±1.2	7.1±0.3	1.5±0.01

The water contact angle ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) measurements of the copolymers (Figure 3) show values that are closer to that of pp-ANI than that of pp-AAI whatever the ANI percentage in the plasma phase. This result is all the more surprising that the IR spectrum of p-AAI-co-ANI (23%) shows a great amount of C=O and C-O groups. This seems to indicate a reorganization of the copolymer surface where the oxygenated groups tend to move into the volume leaving the nitrogenated ones on the surface. Taking into consideration that the water contact angle measurement is a surface technique.

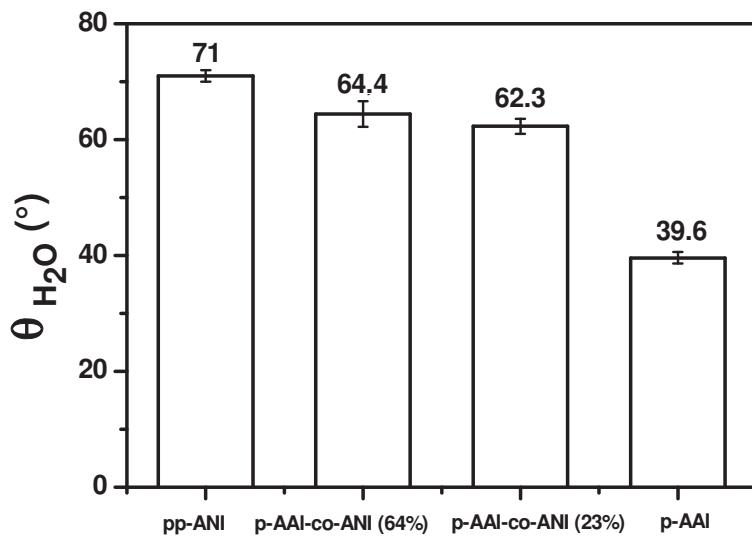


Figure 3. Water contact angle measurements of the different (co)polymer matrices.

The high resolution N 1s XPS spectra of pp-ANI (Figure 4) can be decomposed into three components at 398.7 eV attributed to imines (-N=), at 399.7 eV assigned to amines (-NH-) and at 400.6 eV due to positively charged nitrogen (NH)⁺^{6,7}. The atomic percentages of these

components are shown in Table 2. In the copolymers, no imines are observed (absence of the peak at 398.7 eV). Thus the AA1 C-O groups in the comonomer mixture are able to reduce the imines functions into amines, what is explained by the redox standard potential of (E° (C=O/C-O) = -0.16 V⁸) lower than that of (E° (-N=/-NH-) = 0.7-0.75 V⁹). At the same time, the hydroxyl groups of AA1 are oxidized to form C=O groups. Moreover, by increasing the

AA1 proportion in the comonomer mixture, the amines are transformed in (NH)⁺. This fact can be explained by the presence of more C-O groups that react with the -N= ones, subsequently giving a larger quantity of C=O functions. The latter react then with the amines to give - NH -, since the redox standard potential of (- NH -/-NH-) is much lower than that of (E° (C=O/C-O) = -0.16 V) (Cf. “chapitre IV”).

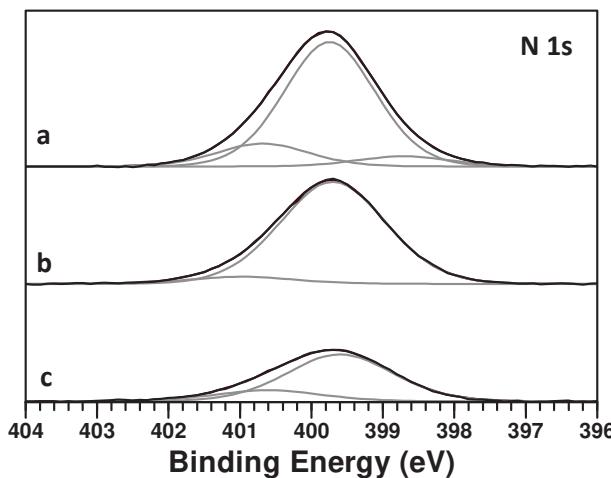


Figure 4. N 1s high resolution XPS spectra of (a) pp-ANI (b) p-AAl-co-ANI (64%), and (c) p-AAl-co-ANI (23%).

Table 2. Atomic percentages of the different components present in the high resolution XPS spectra of N 1s.

	Imines -N= (398.7 eV)	Amines -NH- (399.7±0.1 eV)	-. NH - (400.8±0.2 eV)	-. NH - / -. NH -
	%	%	%	
pp-ANI (fwhm = 1,5eV)	6.4 ±0.3	79.1±3.9	14.5±0.7	5.4±0.5
p-AAl-co-ANI (64 %) (fwhm = 1,7eV)	-	93.5±4.7	6.5 ±0.3	14.4±1.4
p-AAl-co-ANI (23 %) (fwhm = 1,7eV)	-	81 ±4	19 ±0.9	4.2±0.4

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

In the following section, the influence of the comonomer proportion on the AgNPs formation (amount, size and size distribution) is investigated in detail and compared to the appropriate homopolymer/AgNPs nanocomposites. Table 3 shows the XPS quantification of the different elements present in the (co)polymers and the (co)polymer/AgNPs nanocomposites. The copolymers contain C, N, and O atoms but in different percentages, according to the relative comonomer composition. The decrease of the aniline proportion in the comonomer mixture from 64% to 23% decreases the atomic percentage of N from 7.2% to 3.7% respectively. It affects the quantity of incorporated silver which decreases with decreasing the nitrogen atomic percentage. Thus, the relative comonomer composition influences the copolymer behavior towards silver nanoparticles affinity. It is then possible to modulate the silver amount in the copolymer matrix by varying the comonomers proportion.

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

Table 3. XPS quantification of the different elements present in (co)polymers and nanocomposites.

	Atomic percentage (%)						
	C	N	O	Ag	N/C	O/C	Ag/O
pp-ANI	85.9 ±4.3	8.9 ±0.4	5.2 ±0.3	-	0.1 ±0.01	0.06 ±0.01	-
pp-ANI after impregnation	80.6 ±4	7.2 ±0.4	8.3 ±0.4	3.8 ±0.2	0.08 ±0.01	0.10 ±0.01	0.5 ±0.05
pp-ANI after impregnation+reduction	80.9 ±4	7.7 ±0.4	6.8 ±0.3	4.6 ±0.2	0.1 ±0.01	0.08 ±0.01	0.7 ±0.07
p-AAl-co-ANI (64 %)	84.9 ±4.2	7.2 ±0.4	7.9 ±0.4	-	0.08 ±0.01	0.09 ±0.01	-
p-AAl-co-ANI (64 %) after impregnation	80.8 ±4	6.3 ±0.3	9.4 ±0.5	3.5 ±0.2	0.07 ±0.01	0.11 ±0.01	0.4 ±0.04
p-AAl-co-ANI (64 %) after impregnation+reduction	80.4 ±4	6.6 ±0.3	9±0.4	3.9 ±0.2	0.08 ±0.01	0.11 ±0.01	0.4 ±0.04
p-AAl-co-ANI (23 %)	84.3 ±4.2	3.7 ±0.2	12 ±0.6	-	0.04 ±0.01	0.14 ±0.01	-
p-AAl-co-ANI (23 %) after impregnation	82.7 ±4.1	3.6 ±0.2	12 ±0.6	1.7 ±0.1	0.04 ±0.01	0.14 ±0.01	0.14 ±0.01
p-AAl-co-ANI (23 %) after impregnation+reduction	82.2 ±4.1	3.4 ±0.2	12.5 ±0.6	1.8 ±0.1	0.04 ±0.01	0.15 ±0.01	0.14 ±0.01
pp-AAl	81.2 ±4	-	18.8 ±0.9	-	-	0.23 ±0.02	-
pp-AAl after impregnation	80.9 ±4	-	18 ±0.9	1.1 ±0.1	-	0.22 ±0.02	0.06 ±0.01
pp-AAl after impregnation+reduction	81.2 ±4	-	17.9 ±0.9	0.9 ±0.04	-	0.22 ±0.02	0.05 ±0.01

Figure 5 shows the oxidation state of silver studied by XPS. The Ag 3d_{5/2} peak envelop is decomposed into two component peaks at 366.9 eV and 368.9 eV, which correspond to two different states of silver, namely silver oxide (Ag⁺) and metallic silver (Ag[°]), respectively¹⁰⁻¹². The silver in the (co)polymers is mostly in its metallic state (% Ag[°] > 95%). Indeed, based on

+.
the standard potentials of pp-ANI ($E^\circ (-\text{NH}-/-\text{NH}-) < -1 \text{ V}$) and pp-AAI ($E^\circ (\text{C=O}/\text{C-O}) = -0.16 \text{ V}$), the silver ions Ag⁺ having a higher redox potential ($E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ) = 0.80 \text{ V}$ ^{13,14}) than pp-ANI and pp-AAI can be spontaneously reduced to form zero-valent metal. We can note also the possible formation of Ag complex between Ag⁺ and nitrogen functions¹³ as seen in the previous chapter.

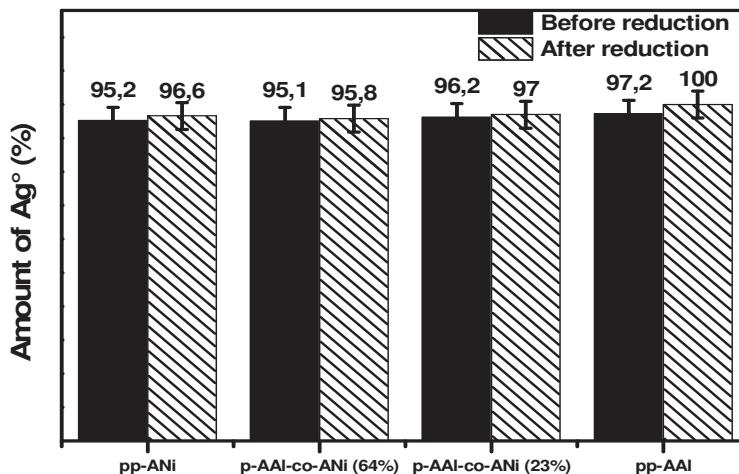


Figure 5. Amount of Ag[°] of (co)polymers before and after the reduction step.

Figure 6 shows the AFM images of the (co)polymers and (co)polymers/AgNPs, with an increase of the Rq values after the introduction of AgNPs. The black colored structures correspond to the silver particles (Figure 6, e-h).

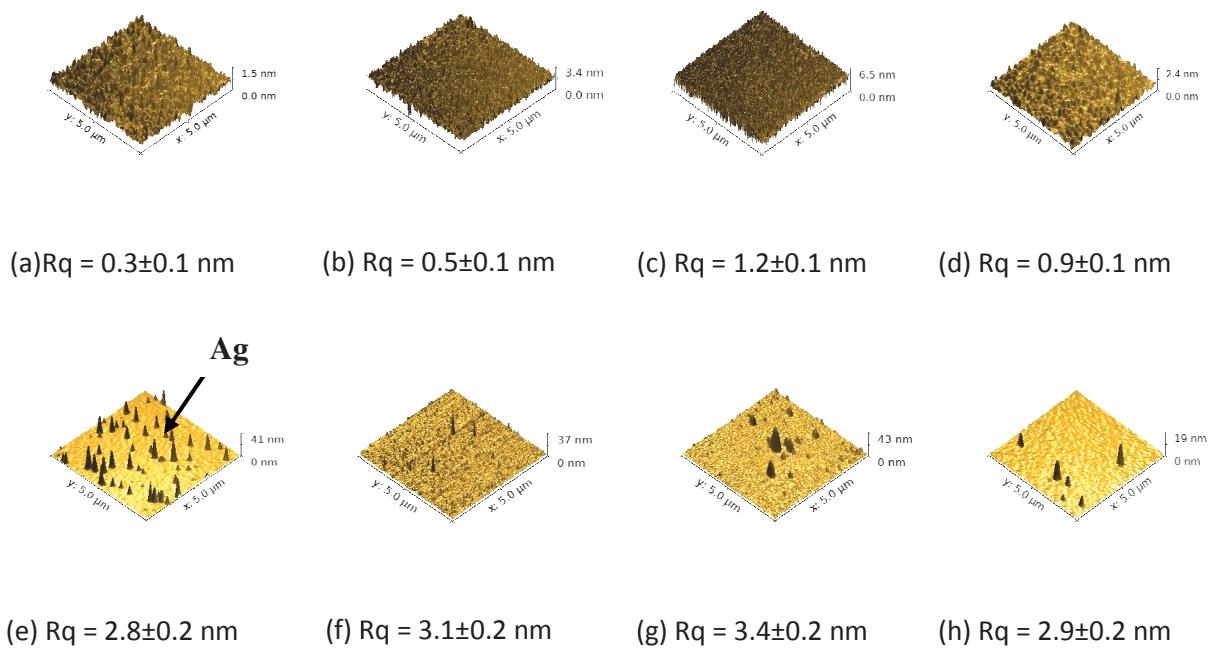


Figure 6. AFM images of (a) bare pp-ANI, (b) bare p-AAI-co-ANI (64%), (c) bare p-AAI-co-ANI (23%), (d) bare pp-AAI, and (e) pp-ANI, (f) p-AAI-co-ANI (64%), (g) p-AAI-co-ANI (23%), (h) pp-AAI after impregnation+reduction.

In order to better visualize the size and particles size distribution of the silver, a TEM observation is realized (Figure 7). The copolymer-based nanocomposite presents spherical AgNPs with two size populations: the most important one with a mean diameter of 6.2 ± 0.4 nm and the other one of about 23 ± 1.8 nm. Moreover, in the copolymer matrix, a narrower size distribution of AgNPs is observed compared to pp-ANI, whereas a higher AgNPs amount is obtained compared to p-AAI (Table 3). Thus by combining two different monomers like ANI and AAI, we can take advantage of the properties of both of them to form a copolymer with a control of the concentration and distribution of metal particles.

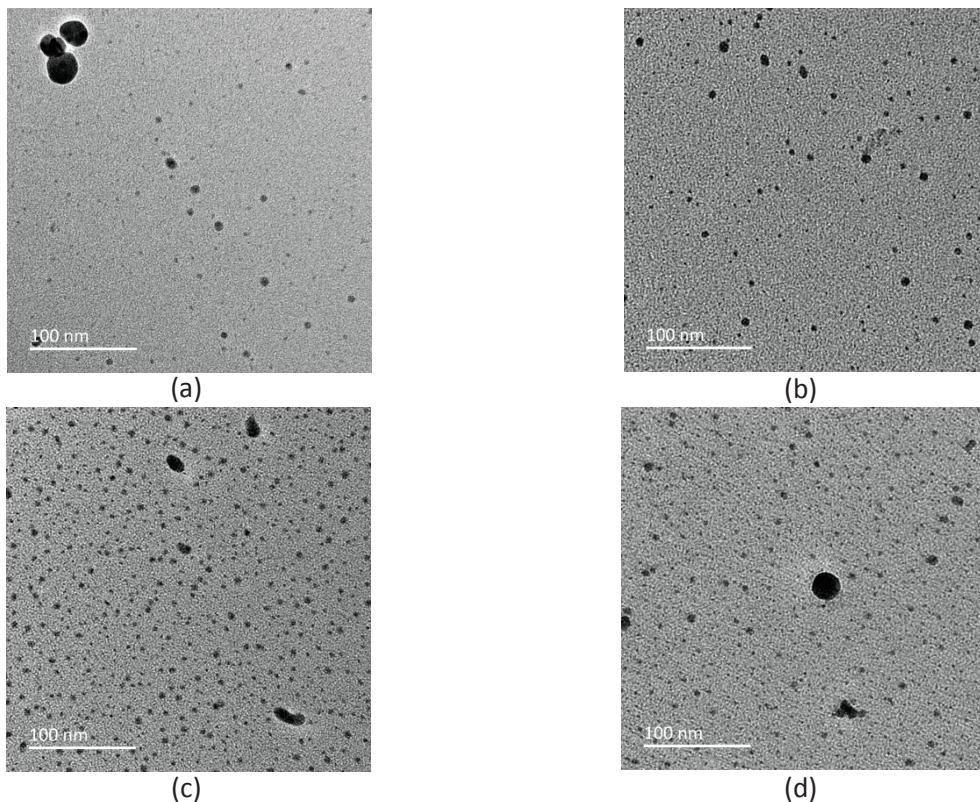


Figure 7. TEM images of (a) pp-ANI, (b) pp-AAI, (c) p-AAI-co-ANI (64%), and (d) p-AAI-co-ANI (23%) after impregnation+reduction.

Figure 8 shows the Ag EDX mapping of p-AAI-co-ANI (23%) nanocomposites which displays spherical structures of Ag on the order of nanometers with a narrow size distribution.

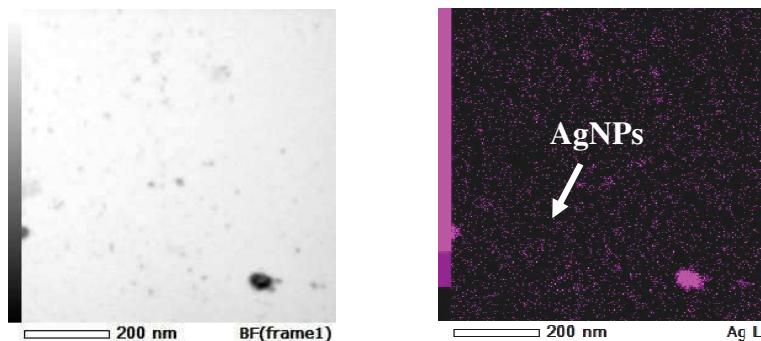


Figure 8. Ag EDX mapping of p-AAI-co-ANI (23%) after impregnation+reduction.

V.3. Chemical and morphological structure of p-AAI-co-HDFD/AgNPs nanocomposites.

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

In order to compare the chemical and morphological structure of p-AAI-co-ANI with another copolymer, HDFD is chosen as comonomer to AAI, instead of ANI. Only one comonomer ratio is studied with a low percentage of HDFD in the comonomer gas phase (23% HDFD). The chemical structure of the (co)polymer is presented in Figure 9, with the assigned peaks. The FTIR spectrum of p-AAI-co-HDFD is close to that of pp-AAI with the presence of a small peak at 1220 cm^{-1} assigned to νCF_x . A shift of about 10 cm^{-1} , and 45 cm^{-1} for $\nu\text{C-O}$ and νOH , respectively is observed for the copolymer compared to pp-AAI, explained by the electron-withdrawing inductive effect (-I) of fluorine¹⁵. Thus in the case of p-AAI-co-ANI and p-AAI-co-HDFD, the N and F atoms have the same influence on the $\nu\text{C-O}$ shift.

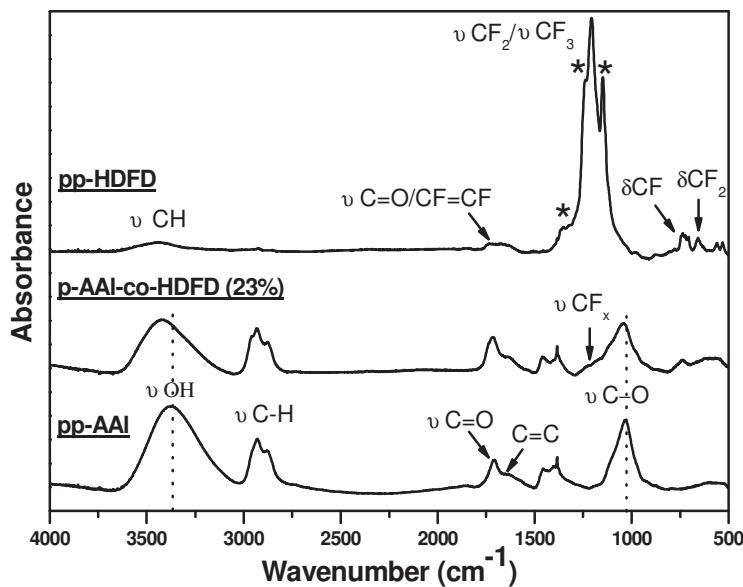


Figure 9. FTIR spectra of p-AAI-co-HDFD (23%) ($P = 30\text{ W}$, $D.C = 50\%$, $f = 30\text{ kHz}$).

The size and particle size distribution of AgNPs is studied by TEM. These images (Figure 10) show a large particle size and size distribution of AgNPs, when the fluorine functions constitute the whole polymer matrix (pp-HDFD) or mixed with another comonomer (AAI in our case). Even though fluorine is in a small percentage (less than 4%) as determined by XPS (Table 4), the aggregation takes place, where two different size populations are observed, one

of them of about 8.7 ± 0.8 nm homogeneously distributed and the other of about 27.1 ± 2.5 nm that tend to agglomerate to each other to form chains of different sizes and shapes like that of Figure 10 or Figure 11. Moreover, the XPS quantification reveals a higher silver percentage for the p-AAl-co-HDFD of about 0.9% compared to that of pp-HDFD (0.1%). This shows that the affinity is favored by the oxygen functions of AAl present in the comonomer mixture.

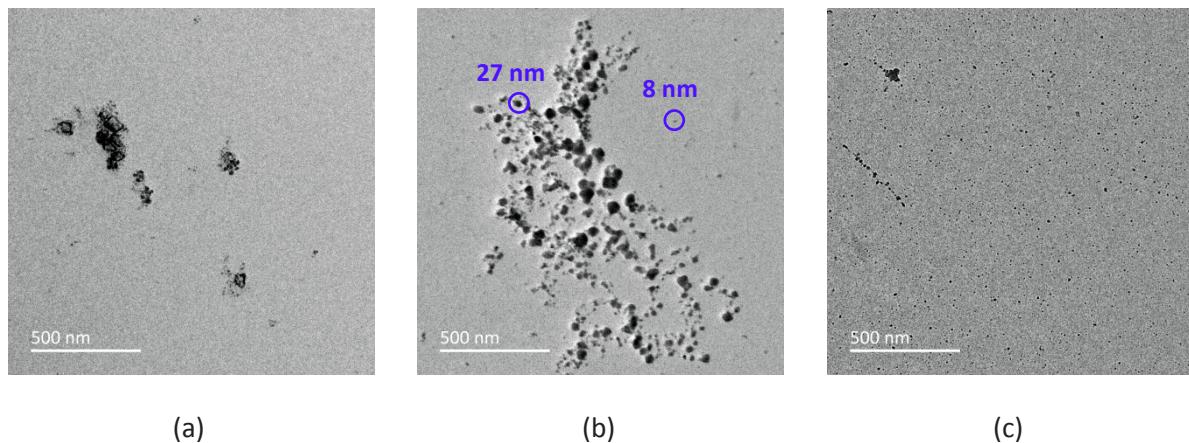


Figure 10. TEM images of (a) pp-HDFD, (b) p-AAl-co-HDFD (23%), and (c) pp-AAl after impregnation+reduction.

Table 4. XPS quantification of the different elements present in (co)polymers and nanocomposites.

	Atomic Percentages (%)			
	C	O	F	Ag
Bare pp-AAl	81.2 ± 4.1	18.8 ± 0.9	-	-
pp-AAl after impregnation	80.9 ± 4	17.9 ± 0.9	-	1.1 ± 0.05
pp-AAl after impregnation+reduction	81.1 ± 4	17.9 ± 0.9	-	0.9 ± 0.04
p-AAl-co-HDFD (23%)	79.8 ± 3.9	16.2 ± 0.8	4 ± 0.2	-
p-AAl-co-HDFD (23%) after impregnation	79.5 ± 3.9	16.5 ± 0.8	2.8 ± 0.1	1.2 ± 0.06
p-AAl-co-HDFD (23%) after impregnation+reduction	78 ± 3.9	18.7 ± 0.9	2.4 ± 0.1	0.9 ± 0.04

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

Bare pp-HDFD	50.2±2.5	0.4±0.02	49.4±2.5	-
pp-HDFD after impregnation	51.8±2.6	0.95±0.05	47.2±2.4	0.05 ±0.01
pp-HDFD after impregnation+reduction	52.6±2.6	1.4±0.07	45.9±2.3	0.1±0.01

The EDX mapping of p-AAI-co-HDFD/AgNPs (Figure 11) shows clearly the presence of C, O, and F forming the copolymer matrix. We can clearly see that silver is either distributed as nanoparticles or as aggregates that may form a long branched chain of different sizes. We can also notice that where the fluorine is more dominant (bottom right of the F EDX mapping), the silver tends to form branched chain rather than isolated nanoparticles, thus showing that aggregation is related to the presence of fluorine in the copolymer matrix.

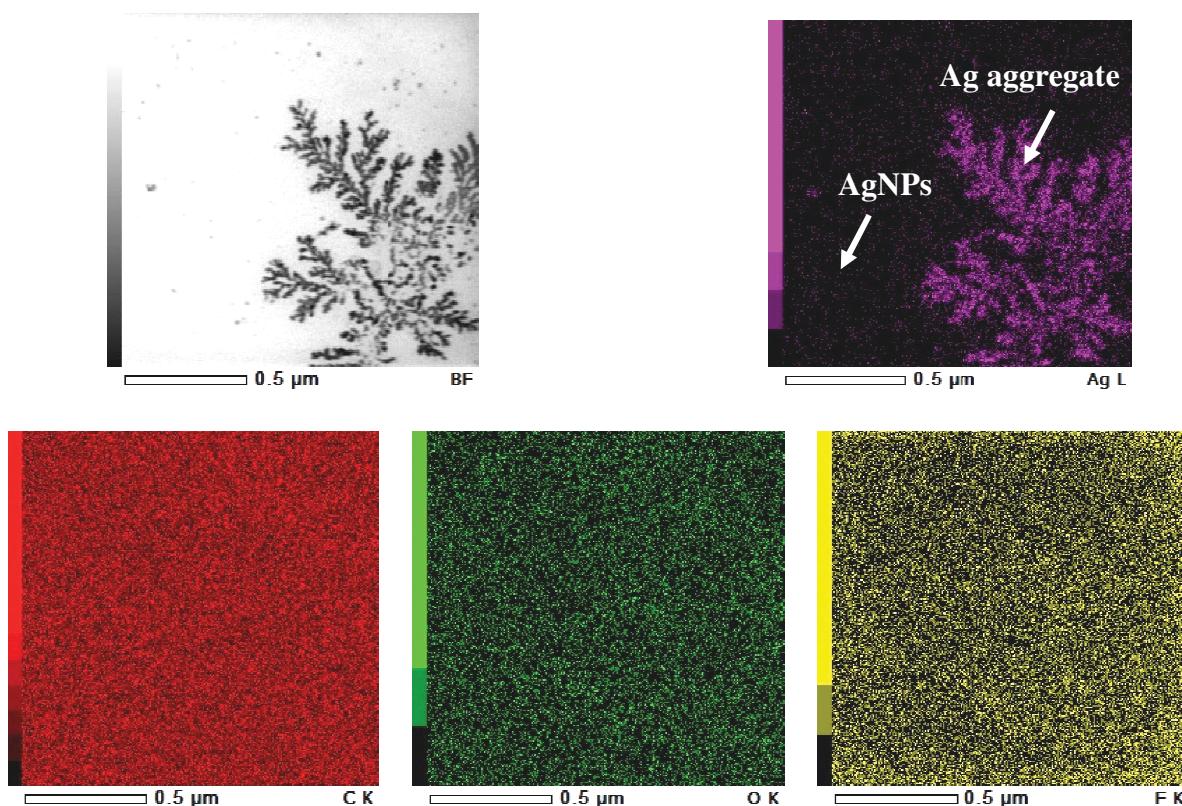


Figure 11. Ag, C, O, and F EDX mapping of p-AAI-co-HDFD (23%) after impregnation+reduction.

4. Conclusions

Different composite materials of (co)polymer/metal type have been synthesized with different comonomer ratios. We have shown that the comonomer ratio has a great influence on the amount, size and particle size distribution of AgNPs. The AAl in the comonomer AAl-co-ANI leads to obtain AgNPs with narrow size distributions. However, when the comonomer ratio of ANI increases, the amount of AgNPs increases. On the other hand, the AAl in the comonomer mixture of AAl-co-HDFD, leads to insert more AgNPs but in the form of aggregated chains, since HDFD shows a low affinity towards Ag^+ (0.1%). Following these results, the quantity, size and size distribution of AgNPs in a copolymer matrix can be well controlled by varying the comonomer ratio.

References

1. D. Hegemann, E. Körner, and S. Guimond, Plasma polymerization of acrylic acid revisited, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 246–254.
2. V. Sciarratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Muller, and C. Oeher, Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 805–810.
3. J. A. Pople and M. Gordon, Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. I. substituent effects and dipole moments, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4253–4261.
4. R. C. Aggarwal and P. P. Singh, Molecular addition compounds of tin(IV) chloride. I. Preparation and infrared spectra of the complexes of stannic chloride with certain amides, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* 332 (1964) 103–112.
5. C. Chahine, Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères,, (2013) 1–218.

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

6. Z. F. Li, E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films., 87 (1997) 45–52.
7. S. Kumar, F. Gaillard, G. Bouyssoux, and A. Sartre, High-resolution XPS studies of electrochemically synthesized conducting polyaniline films, *Synth. Met.* 36 (1990) 111–127.
8. T. Yonezawa and N. Toshima, Mechanistic consideration of formation of polymer-protected nanoscopic bimetallic clusters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 4111.
9. P. Xu, X. Han, B. Zhang, Y. Du, and H.-L. Wang, Multifunctional polymer–metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1349–1360.
10. V. Kumar, C. Jolivalt, J. Pulpytel, R. Jafari, and F. Arefi-Khonsari, Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.*, 101 A (2013) 1121–1132.
11. J. He, T. Kunitake, and A. Nakao, Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers, (2003) 4401–4406.
12. P. Narayana Reddy, A. Sreedhar, M. Hari Prasad Reddy, S. Uthanna, and J. F. Pierson, The effect of oxygen partial pressure on physical properties of nano-crystalline silver oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Cryst. Res. Technol.* 46 (2011) 961–966.
13. T. Zhao, R. Sun, S. Yu, Z. Zhang, L. Zhou, H. Huang, and R. Du, Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 197–202.
14. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, I. Sapurina, and G. Ćirić-Marjanović, The oxidation of aniline with silver nitrate to polyaniline-silver composites, *Polymer*

Plasma copolymer/Ag NPs hybrid nanocomposites

- (Guilder). 50 (2009) 50–56.
15. C. Chahine, F. Poncin-Epaillard, and D. Debarnot, Plasma copolymerization of fluorinated and acrylate monomers: Kinetics and chemical structure study, *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 493–501.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites hybrides de type (co)polymère plasma/métal pour lesquels peu d'études ont été réalisées sur leur structure chimique et morphologique. Notre objectif a donc été d'étudier la dépendance des propriétés chimiques et morphologiques de tels matériaux composites vis-à-vis de la structure chimique du (co)polymère plasma et de la nature des nanoparticules métalliques. La matrice est aussi bien un polymère plasma qu'un mélange de deux polymères plasma. L'objectif a alors été de mieux comprendre la formation de ces nanocomposites et de montrer leur intérêt dans différentes applications et notamment dans la détection d'ammoniac.

Dans un premier temps, le sel d'argent et une matrice polymère oxygénée (pp-AAl) sont choisis pour l'optimisation des différents paramètres chimiques et plasma due à la forte résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'argent, facilitant ainsi leur caractérisation par spectrométrie UV-Vis. Les paramètres chimiques optimisés sont la technique de préparation des matériaux composites (en une ou deux étapes), le temps d'imprégnation ainsi que celui de réduction. Il a été montré qu'en mélangeant la solution métallique et d'agent réducteur en présence du polymère (en une étape), les nanoparticules d'argent ont tendance à se former dans la solution plutôt que dans le polymère où elles forment des agrégats métalliques. Un lavage entre l'étape d'imprégnation et de réduction est donc nécessaire en adoptant un temps d'imprégnation optimal de trois heures et de réduction d'une heure. La structure chimique du polymère plasma est aussi étudiée en faisant varier les paramètres plasma tels que le temps de polymérisation, la puissance et le temps de décharge. Lorsque la surface de la matrice polymère est rugueuse (temps de polymérisation élevé) ou que la structure du monomère initial est préservée (faible puissance et temps de décharge), une quantité plus importante de métal est insérée dans le polymère. La nature du métal a également une forte influence sur sa quantité incorporée et sa distribution dans la matrice. En effet, une quantité plus importante d'ions d'argent et d'étain est incorporée par rapport au

Conclusion générale

cuivre, ce qui est probablement lié à la structure électronique du métal. Puisque la structure électronique de valence de l'argent et l'étain est 4d alors que le cuivre est un métal 3d. On a aussi montré que le pp-AAI joue le rôle de réducteur pour les ions Ag^+ et Cu^{2+} et non pas pour Sn^{2+} au vue des potentiels standard du polymère et des métaux.

Dans un deuxième temps, l'affinité et la répartition des nanoparticules d'argent est étudiée selon la nature du polymère plasma qui est soit oxygéné (pp-AAI), aminé (pp-ANI), ou fluoré (pp-HDFD). pp-ANI montre une affinité prononcée vis-à-vis des ions Ag^+ en comparaison des deux autres polymères, due à la structure du pp-ANI riche en électrons π (aromaticité) favorisant davantage la coordination des atomes N avec les ions Ag^+ ainsi qu'à la plus faible électronégativité de l'atome N par rapport aux atomes O et F. Quant à la matrice fluorée, une faible quantité de métal agrégée est introduite due à la faible interaction de ce dernier avec les ions Ag^+ . Des NPsAg de plus petites tailles et distribuées de manière plus étroite sont obtenues dans pp-AAI. Par ailleurs, à partir des résultats obtenus en IR et en XPS, on a montré que les ions Ag^+ peuvent être réduits par les polymères plasma (oxygéné ou aminé), qui à leur tour sont oxydés. Ainsi, différents mécanismes d'interaction polymère plasma/métal sont proposés en fonction de la nature des groupements chimiques de la matrice polymère.

Concernant l'application de détection de gaz toxique, une amélioration de la sensibilité à l'ammoniac est montrée pour pp-ANI en présence des nanoparticules métalliques d'argent en comparaison avec le pp-ANI brut. Cet effet est dû à l'effet de dopage de la matrice polymère par le métal augmentant ainsi le nombre de sites d'absorption, mais aussi à l'augmentation de la rugosité de surface suite à l'ajout des NPsAg.

Finalement, nous avons montré qu'en variant le pourcentage d'un monomère dans un mélange de comonomères (p-AAI-co-ANI et p-AAI-co-HDFD), il est possible de contrôler la quantité des NPsAg introduite et leur répartition.

Conclusion générale

En perspectives, il serait intéressant de :

- Développer des capteurs de gaz à base de ces composites par modulation du pourcentage et de la nature des nanoparticules métalliques, etc. et proposer des modèles d'interaction composites / molécules de gaz.
- tester ces matériaux composites dans des applications autres que celle de la détection de gaz, comme par exemple dans le domaine antibactérien et de conductivité électrique.
- élaborer ces matériaux composites par d'autres techniques, comme par exemple la technique PECVD/PVD et la comparer à celle étudiée dans ce travail de thèse.

Annexe

Annexe 1

L'influence de la concentration en sel métallique d'argent sur la quantité de nanoparticules introduite est étudiée par la spectroscopie UV-Vis. Les différentes concentrations en AgNO_3 choisies sont : 0,01, 0,05, 0,10, et 0,20 mol/L et une concentration en NaBH_4 fixe égale à 0,10 mol/L. La figure 1 montre l'évolution de l'absorbance de la bande de résonance des plasmons de surface des NPsAg avant réduction ainsi qu'après réduction en fonction de la concentration en sel d'argent. Avant réduction, nous observons une augmentation de cette absorbance avec l'augmentation de la concentration pour rester constante au-delà de 0,10 mol/L. Une même observation est signalée après réduction où au-delà de 0,05 mol/L, l'absorbance demeure constante. Suite à ces résultats, nous avons choisi une concentration de 0,10 mol/L en AgNO_3 afin d'introduire une quantité optimale de NPsAg.

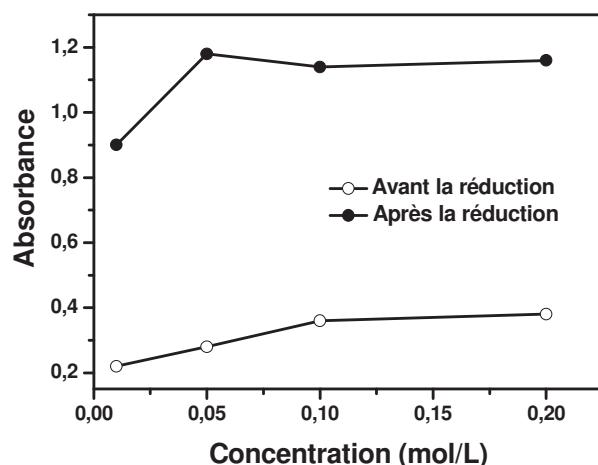


Figure 1. Évolution de l'intensité de la bande de résonance des plasmons de surface des NPsAg du pp-AAI/ $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ en fonction de la concentration en sel métallique à $\lambda = 430$ et 399 nm avant et après réduction, respectivement (concentration en $\text{NaBH}_4 = 0,10$ mol/L).

Annexe 2

Suite aux résultats présentés dans le chapitre 3 (voir § 3.2.2), travailler dans des conditions plasma douces semble être plus souhaitable que travailler dans des conditions sévères. Pour cela, nous allons étudier l'influence du temps de post-décharge (t_{off}) tout en fixant la puissance et le temps de décharge. Le but est de diminuer la fragmentation du monomère d'AAI dans la phase plasma et d'obtenir un polymère conservant le plus possible sa structure chimique initiale. La figure 2 montre les mesures d'angle de contact du pp-AAI élaboré à différents t_{off} . L'augmentation de ce dernier de 17 à 150 µs fait diminuer l'angle de contact du polymère de 39,6° à 7,9°.

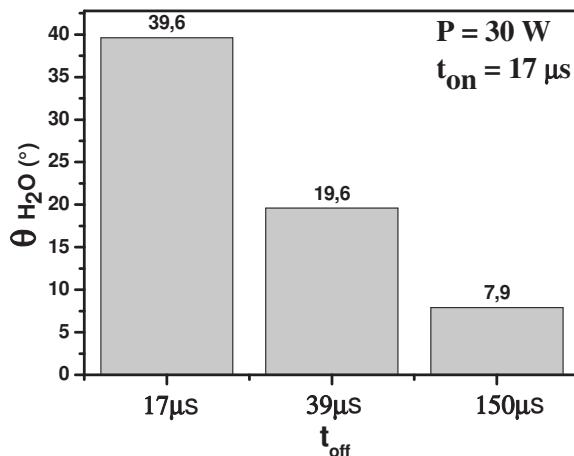


Figure 2. Mesures d'angle de contact du pp-AAI élaboré à différents temps de post-décharge, à une puissance et un temps de décharge fixes ($P = 30 \text{ W}$, $t_{on} = 17 \mu\text{s}$).

Cette diminution est due à une quantité importante en groupements hydroxyles quand nous augmentons le t_{off} , comme le montre la spectroscopie IR (figure 3). On s'attend alors à une quantité en NPsAg introduite plus importante. Mais ce n'est pas le cas, puisque le pp-AAI élaboré à un t_{off} élevé ($t_{off} = 150 \mu\text{s}$) tend à se délaminer des différents types de substrats où les pics caractéristiques du polymère disparaissent après imprégnation et réduction (figure 3 (b)).

Annexe 2

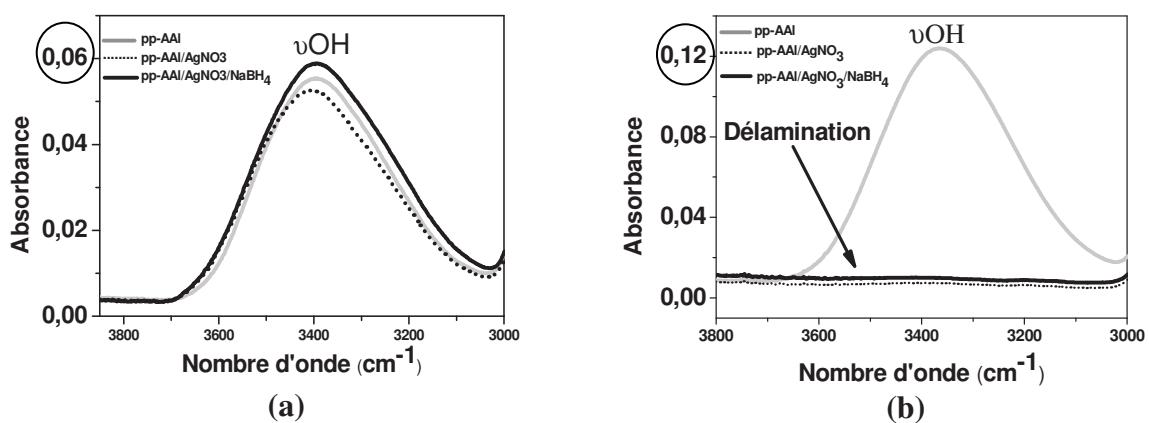


Figure 3. Spectres IRTF-ATR du pp-AAI élaboré à (a) $t_{off} = 17 \mu\text{s}$ ou (b) $t_{off} = 150 \mu\text{s}$ avant et après réduction.

Par la suite, les NPsAg ne peuvent pas se former dans le polymère qui s'est déjà délamné, comme montré par la spectroscopie UV-Vis par l'absence du pic RPS des NPsAg (figure 4).

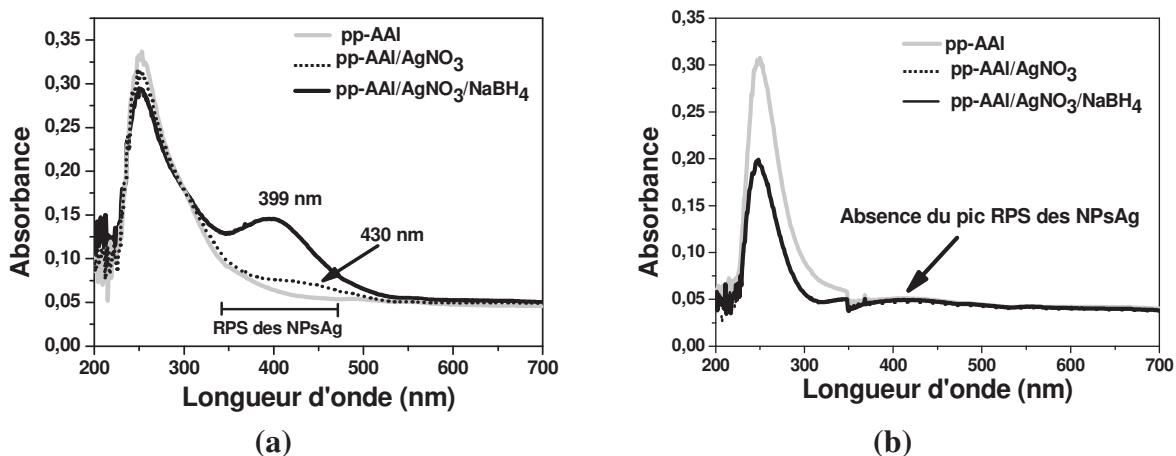


Figure 4. Spectres UV-Vis du pp-AAI élaboré à (a) $t_{off} = 17 \mu\text{s}$ ou (b) $t_{off} = 150 \mu\text{s}$ avant et après réduction.

Annexe 3

Afin de voir comment sont distribuées les NPsM dans le polymère plasma (en surface ou en volume), une analyse MET en tranche du composite pp-AAI/AgNO₃/NaBH₄ élaboré à ($P = 30$ W, $t_{on} = 17$ µs) est réalisée. Le matériau composite déposé sur du polytéraphthalate d'éthylène (PET) est enrobé dans une résine époxy, et ensuite coupé par l'ultramicrotomie pour à la fin être observé en MET (figure 5). La résine a été utilisée afin de pouvoir conserver le dépôt sur le substrat du PET. Le matériau composite ayant une épaisseur d'environ 60 ± 3 nm, inférieure à celle attendue 285 ± 5 nm, peut être expliquée par la faible adhérence du polymère sur le PET dans les différentes solutions métallique et réductrice et par la suite à une délamination.

Concernant la distribution des NPsM, nous observons que les NPsAg de forme sphérique et de taille aux alentours de 7 nm se trouvent plutôt en surface qu'en volume.

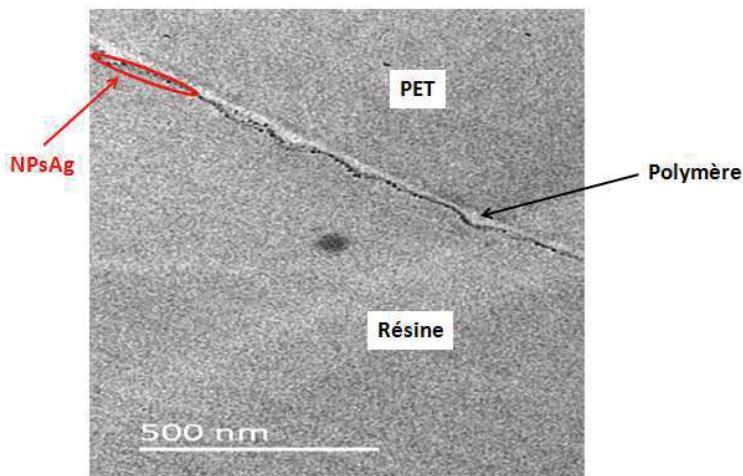


Figure 5. Image MET du pp-AAI/AgNO₃/NaBH₄ élaboré à ($P = 30$ W, $t_{on} = 17$ µs).

RESUMÉ et MOTS CLÉS

TITRE EN FRANÇAIS : Etude des propriétés chimique et morphologique de composites hybrides de type (co) polymère plasma / métal.

Résumé en français :

Les nanocomposites constitués de nanoparticules métalliques finement dispersées dans une matrice isolante suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés optiques, électriques ou antibactériennes permettant une variété d'applications technologiques. Dans ce travail, nous nous intéressons aux composites hybrides à base d'une matrice polymère élaborée par polymérisation par plasma froid (PECVD), imprégnée par la suite avec une solution de sel métallique qui est finalement réduit. Ces nanocomposites sont essentiellement étudiés pour leurs applications et peu d'études portent sur leur structure chimique et morphologique.

Dans ce travail de thèse, notre objectif est ainsi d'étudier la dépendance des propriétés chimiques et morphologiques de tels matériaux composites vis-à-vis de la structure chimique du polymère plasma, de la nature des nanoparticules métalliques et des fonctions chimiques du polymère impliquées dans les interactions polymère / métal. La matrice sera aussi bien un polymère plasma qu'un mélange de deux polymères plasma. L'objectif est alors de mieux comprendre la formation de ces nanocomposites, et de montrer leur intérêt dans différentes applications et notamment la détection d'ammoniac.

La structure chimique du polymère plasma est étudiée en faisant varier les paramètres du plasma tels que le temps de polymérisation, la puissance et le temps de décharge. Lorsque la surface de la matrice polymère est rugueuse (temps de dépôt élevé) et que la structure du monomère initial est préservée (faible puissance et temps de décharge), une quantité plus importante de métal, distribuée de manière homogène, est insérée dans le polymère. La nature du métal a également une forte influence sur sa quantité incorporée et sa distribution dans la matrice. En effet, une quantité plus importante d'ions d'argent et d'étain est insérée par rapport au cuivre, ce qui est probablement lié à la structure électronique du métal. Par ailleurs, différents mécanismes d'interaction polymère plasma/métal sont proposés en fonction de la nature de la matrice polymère. Enfin, une amélioration de la sensibilité à l'ammoniac de la polyaniline est montrée suite à l'ajout de particules métalliques.

MOTS-CLÉS en français:

- | | |
|------------------------------------------|---------------------------|
| 1 Nanocomposites polymère/métal | 5 Sels métalliques |
| 2 Interactions polymère/métal | 6 Distribution |
| 3 Propriétés chimiques et morphologiques | 7 Détection de l'ammoniac |
| 4 Plasma polymère | |

TITRE EN ANGLAIS: Study of the chemical and morphological properties of plasma (co)polymer/metal hybrid composites.

Résumé en anglais:

Nanocomposites consisting of finely dispersed metal nanoparticles into insulating matrix are the focus of much attention because of their optical, electrical or antibacterial properties, allowing a variety of technological applications. In this work, we are interested in hybrid composites based on a polymer matrix synthesized by cold plasma polymerization (PECVD), subsequently impregnated with a solution of metal salt which is finally reduced. These nanocomposites are mainly studied for their applications and less focused on their chemical and morphological structure.

In this work, our goal is to study the dependence of chemical and morphological properties of such composite materials on the chemical structure of the plasma polymer, the nature of the metal nanoparticles and the chemical functions of the polymer involved with the polymer / metal interactions. The matrix will be both a plasma polymer and a mixture of two plasma polymers. The objective is then to better understand the nanocomposites formation, and to show their interest in different applications particularly in the detection of ammonia gas.

The chemical structure of the plasma polymer is studied by varying plasma parameters such as polymerization time, input power and discharge time. When the polymer matrix is rough (high deposition time) and the monomer structure is preserved (low input power and discharge time), higher amount of metal, homogeneously distributed is inserted into the polymer. The nature of the metal has also a strong influence on its incorporated amount and distribution in the matrix. Indeed, a higher amount of silver and tin ions is inserted compared to copper, which is probably related to the electronic structure of the metal. Moreover, different plasma polymer/metal interaction mechanisms are proposed according to the nature of the polymer matrix. Finally, an improvement in the ammonia gas sensitivity of polyaniline is shown after the addition of metal particles.

MOTS-CLÉS en anglais:

- | | |
|-----------------------------------------|-----------------------|
| 1 Polymer/metal nanocomposites | 5 Metal salts |
| 2 Polymer/metal interactions | 6 distribution |
| 3 Chemical and morphological properties | 7 Ammonia gas sensing |
| 4 Plasma polymer | |