

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° : .....



DOMAINE : Science de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

## Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

## MASTER

Par:

Saadi Nadjla

Gueliel Chahra

Intitulé

UTILISATION DE MATERIAU COMPOSITE COMME  
REVETEMENT CONTRE LA CORROSION DE L'ACIER A316  
EN MILIEU NaCl

Soutenu devant le jury composé de :

MOKRANI Cheikh

MC(A) Université de M'sila

Président

NESSARK Faiza

MC(B) Université de M'sila

Rapporteur

BERARMA Khadidja

MC(A) Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2022/2023

## Remerciements

---

*Nous remercions mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec nous dans le meilleur et dans le pire.*

*Nous remercions profondément à notre encadreur Dr. F. NESSARK enseignante à l'université de M'sila, pour son aide, sa disponibilité et ses orientations qui nous permis de mener à bien l'ensemble de nos recherches*

*Nous remercions également les membres de jury le monsieur le président Mokrani Cheikh et examinatrice madamme Berarma Khadidja pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.*

*Nous remercions également à tous les membres de laboratoire, enseignants, à toute personne qui ont contribué de près ou de loin à ce travail*

## Dédicaces

---

*Je dédie ce travail :*

✚ *Spécialement MA MERE 'allah yarhamha ' si je suis la  
aujourd'hui c'est grâce a elle, grâce a son soutien et ces  
sacrifices qu'Allah t'accueillera dans son vaste paradis*

✚ *A mon cher père que Dieu le garde.*

✚ *A mes chères soeurs.*

✚ *A mon cher frère.*

✚ *A toute ma famille.*

✚ *A tous mes amis.*

✚ *A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la  
réalisation de ce travail*

*Saadi Nadjla*

*Je dédie ce travail :*

✚ *A mes chers parents que Dieu les garde.*

✚ *A mes chers frères et soeurs.*

✚ *A toute ma famille.*

✚ *A tous mes amis.*

✚ *A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la  
réalisation de ce travail*

*Gueliel Chahra*

# Sommaire

---

Introduction générale 1

## CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Généralité sur les polymères organiques conducteurs	3
I.2. Familles des polymères conducteurs	4
I.3. Polypyrrole	5
I.3.1. Historique	5
I.3.2. Structure du polypyrrole	6
I.3.3. Solubilité des polypyrroles	7
I.3.4. Méthodes de synthèse du polypyrrole	8
<i>I.3.4.1. Synthèse chimique du polypyrrole</i>	8
<i>I.3.4.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole</i>	10
I.3.5. Applications du polypyrrole	11
I.4. Oxyde de zinc	12
I.4.1. Généralité sur l'oxyde de zinc	12
I.4.2. Historique	13
I.4.3. Propriétés générales du ZnO	13
<i>I.4.3.1. Propriétés structurales</i>	13
<i>I.4.3.2. Propriétés électriques</i>	15
<i>I.4.3.3. Propriétés chimiques et catalytiques</i>	16
<i>I.4.3.4. Propriétés optiques et luminescence</i>	17
I.4.4. Applications de l'oxyde de zinc en couche mince	18
I.4.5. Avantages principaux de ZnO	19
I.4.6. Utilisation de poudres de ZnO	19
I.5. Acier inoxydable	20
I.5.1. Historique des aciers inoxydables	20
I.5.2. Acier inoxydable	20
I.5.3. Classification des aciers inoxydables	21
I.5.4. Propriétés des aciers inoxydables	22
<i>I.5.4.1. Propriété de mise en forme</i>	22
<i>I.5.4.2. Propriétés physique</i>	22
<i>I.5.4.3. Propriétés mécanique</i>	22
<i>I.5.4.4. Propriété magnétique</i>	23
I.5.5. Formation et structure de la couche passive sur l'acier inoxydable	23

# Sommaire

---

I.5.6. Protection des métaux contre la corrosion	25
I.5.7. Rôle des éléments d'addition	26
I.5.8. Applications des aciers inoxydables austénitiques	27
<i>I.5.8.1. Industrie agro-alimentaire</i>	27
<i>I.5.8.2. Domaine biomédical</i>	27

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

II.1. Produits chimiques	28
II.1.1. Solvants et électrolyte support	28
II.1.2. Réactifs utilisés	28
II.2. Instrumentation et cellule de mesure utilisée	29
II.3. Techniques expérimentales utilisées	31
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert	31
II.3.2. Voltampérométrie cyclique	31
<i>II.3.2.1. Principe</i>	31
<i>II.3.2.2. Avantages de la voltampérométrie</i>	33
<i>II.3.2.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques</i>	33
II.3.3. Spectroscopie d'impédance	34
<i>II.3.3.1. Principe</i>	34
<i>II.3.3.2. Impédance d'une cellule électrochimique</i>	35

## CHAPITRE III. Resultat et discusion

III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A316	37
III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence d'oxyde de zinc sur l'acier A316	38
III.3. Etude par voltampérométrie cyclique des électrodes modifiées A316/(PPy) et A316/(PPy + ZnO)	39
III.4. Effet de la teneur de ZnO dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier A316	40
III.5. Etude par spectroscopie d'impédance des électrodes modifiées A316/(PPy) et A316/(PPy + ZnO)	41
<b>Conclusion</b>	42
<b>Références bibliographiques</b>	43

# Introduction générale

---

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, le polypyrrole (PPy) électrochimiquement synthétisé a été très employé pour la protection contre la corrosion substrats métalliques dont le fer. Son efficacité est liée directement à ses propriétés physicochimiques principalement sa compacité, son adhérence et sa porosité.

Le pouvoir anticorrosion du PPy dépend de son degré d'oxydation. A l'état réduit, le film de PPy (non conducteur) se comporte comme une barrière à l'instar des revêtements polymères classiques. Cette barrière n'est efficace que si le dépôt est épais (2-10  $\mu\text{m}$ ), sans défaut et si la porosité est réduite. A l'état oxydé, le comportement du PPy (Conducteur) est plus complexe. Dans ce cas, le substrat et le revêtement de PPy sont tous deux électroactifs : une pile galvanique est alors constituée comme dans le cas de la protection d'un métal par un revêtement métallique. Comme le potentiel d'oxydation du PPy est supérieur à celui de fer, le PPy peut être considéré comme « plus noble » que le fer et la situation est identique à celle d'un revêtement de chrome sur le fer.

Plusieurs recherches ont montré que le PPy peut protéger différents types des métaux de la corrosion, tout en gardant leur conductivité. En effet, le polypyrrole est largement utilisé pour protéger le cuivre [1,2], l'aluminium [3,4], le zinc [4, 5], l'acier au carbone [6–12], l'acier inoxydable [13–16], et d'autres métaux, contre la corrosion.

Le dopage du PPy par l'incorporation de particules peut améliorer les propriétés et les fonctionnalités du polymère et particulièrement sa propriété anticorrosion. L'incorporation des particules d'oxyde comme ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc... dans la matrice du polymère diminuent la porosité du polymère en colmatant ses pores. Leur action est due à leur faible taille et à leur charge de surface.

L'objectif de ce travail porte sur l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique de matériaux composites à base de polypyrrole dans lequel est incorporé des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), par voie électrochimique, en vue de son utilisation comme matériau d'électrode dans la protection contre la corrosion. Ce travail comporte trois chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous :

# Introduction générale

---

Dans le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les polymères conducteurs suivis d'une description détaillée du polypyrrole, les méthodes de synthèse de ce dernier, les mécanismes de polymérisation, et leurs applications. Un rappel sur l'oxyde de zinc et on parle aussi sur les aciers inoxydables.

Le deuxième chapitre comporte le matériel et la présentation des techniques de caractérisation de polypyrrole et ses complexes métalliques.

Le troisième chapitre consiste en la présentation des résultats expérimentaux et leur interprétation.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale, résumant l'essentiel des résultats obtenus de ce travail.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.1. Généralité sur les polymères organiques conducteurs

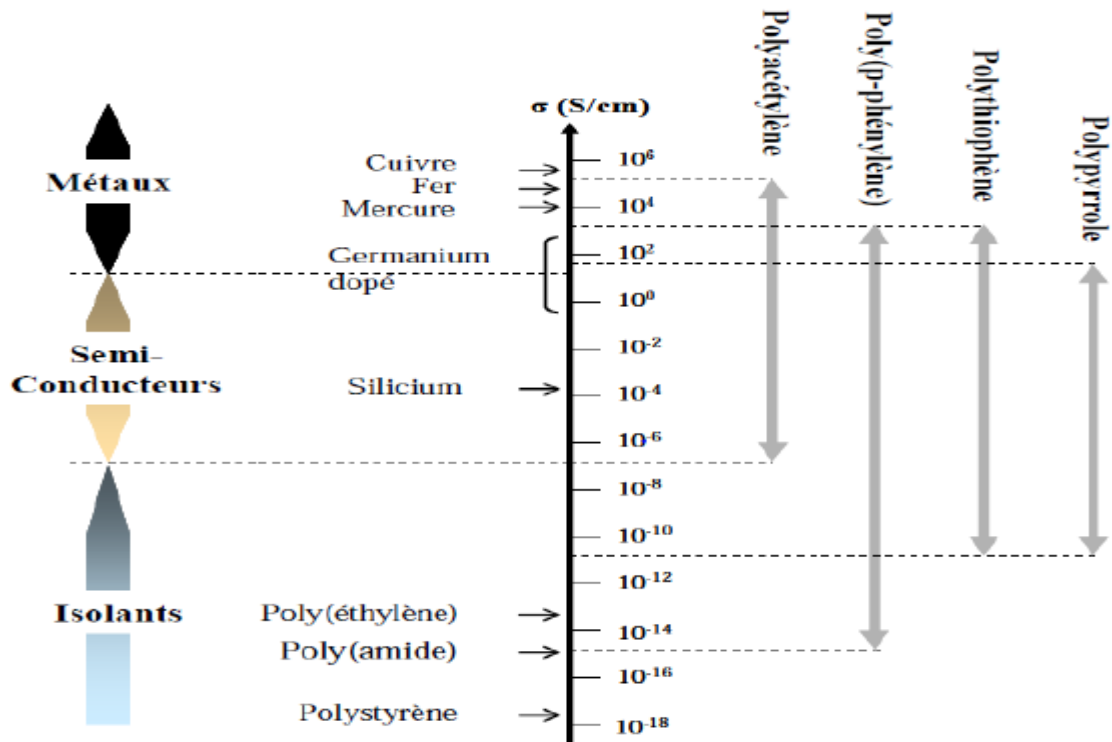
Depuis la découverte du premier polymère conducteur intrinsèque à la fin des années 70, les polymères conducteurs ont attiré une attention considérable. En effet, Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid et Hideki Shirakawa [17] ont démontrés en 1977 que le poly (acétylène) de haut poids moléculaire et à faible teneur en défauts, peut être transformé en un polymère métallique grâce à un simple dopage redox. Cette importante découverte a initié une recherche intense sur les polymères conjugués dans leurs états conducteurs, puis à conduit à l'attribution du prix Nobel de chimie de 2000 pour ces trois chercheurs [18-20].

Pour qu'un polymère organique puisse conduire l'électricité, il doit comporter un système d'alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire (permettant la délocalisation des électrons  $\pi$  sur la totalité de la chaîne). La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote (par exemple, la polyaniline) et parfois, des doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons ce qui est le cas, par exemple du polypyrrole. Encore, Il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons « par oxydation » ou à en ajouter « par réduction ». Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout le long de la chaîne qui devient ainsi conductrice d'électrons dont la conductivité peut être modulée et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ( $< 10^{-10}$  S/cm), à celle d'un semi-conducteur ( $\sim 10^{-5}$  S/cm) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ( $> 10^4$  S/cm) proche de celle du cuivre ( $5 \cdot 10^5$  S/cm) (figure I.1) [21].

Une étape importante dans le développement des polymères conducteurs s'est produite en 1979 quand Diaz et Coll. [22] ont montré que les films de polypyrrole synthétisés par électropolymérisation présentaient une conductivité électrique élevée et une bonne homogénéité. La polymérisation électrochimique a été rapidement appliquée à d'autres composés aromatiques tels que les thiophènes [23,24], les anilines [25-27]...etc.

Depuis le polyacétylène développé par Shirakawa, de nombreux autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants sont la polyaniline (PAni), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés et le polyparaphénylène (PPP). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique



**Figure I.1.** Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage classiques

## I.2. Familles des polymères conducteurs

Selon la nature des charges circulantes dans le polymère, les polymères conducteurs distinguent en deux grandes familles :

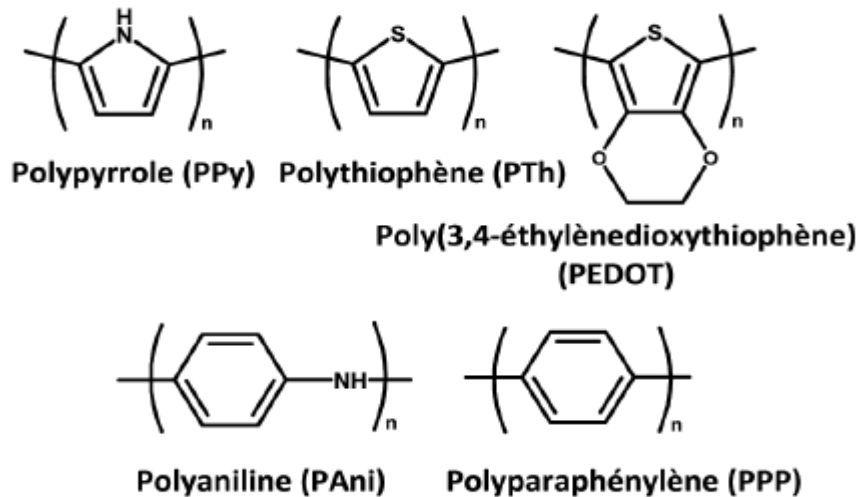
-Les polymères conducteurs ioniques : La conductivité dans les polymères conducteurs ioniques provient de la mobilité des ions dispersés dans la matrice polymère. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides et comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles [28].

-Les polymères conducteurs électroniques : Sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI) :

- ✚ Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) sont obtenus en ajoutant des charges conductrices comme le noir de carbone ou des métaux dans la matrice polymère isolante.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

- ✚ Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont des polymères isolants peuvent devenir conducteurs d'électricité par simple introduction de dopants, pour cela, les PCI doivent être conjugués, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter des liaisons simples et multiples [29].



**Figure I.2.** Structures chimiques des polymères conducteurs électroniques

## I.3. Polypyrrole

### I.3.1. Historique

Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole, [30] il a fallu attendre 1968, pour que Dall'Olio et Coll, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le "pyrrol black" sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8S/cm.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. Diaz et Coll, [31] préparent les premiers films auto- supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100S/cm.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

## I.3.2. Structure du polypyrrole

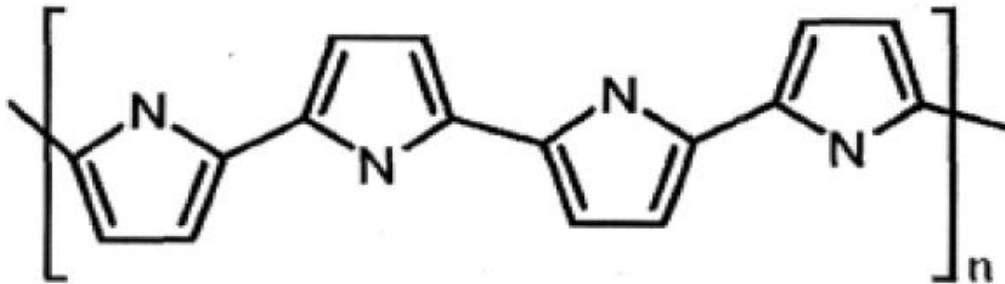


Figure I.3. Structure du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole (figure I.3), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [32]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I.4). Dans cet état neutre le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conduisant quand il est oxydé. La charge liée à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron) (figure I.5).

Les dopants typiques utilisés sont les anions suivants :  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$  [33].

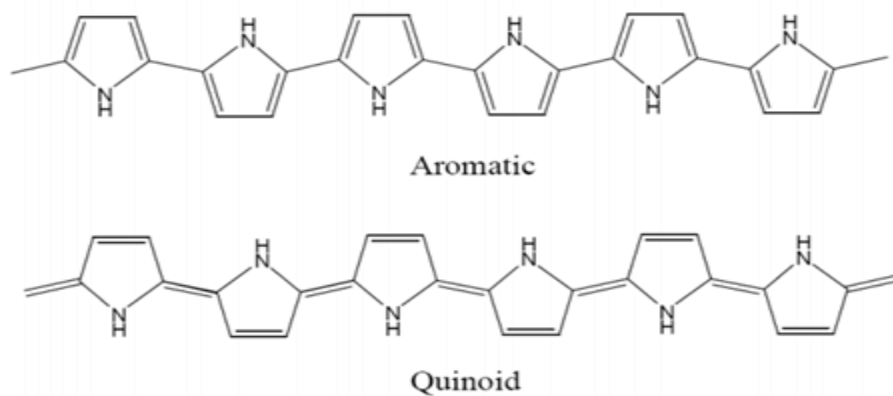
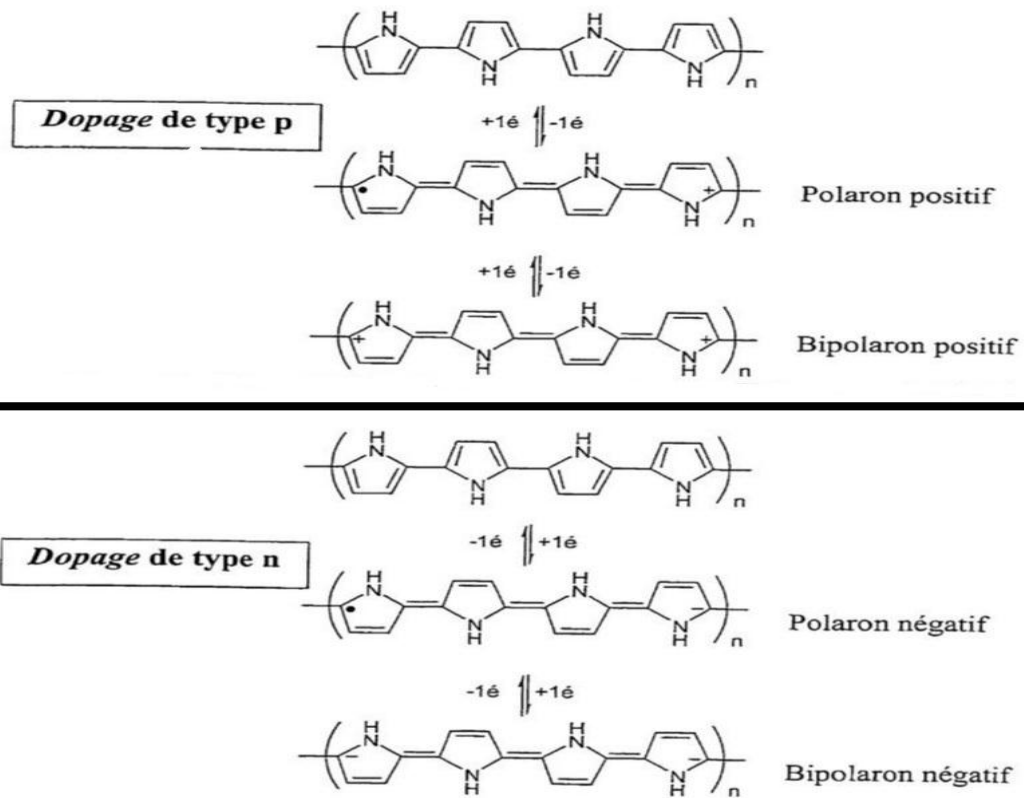


Figure I.4. Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid [34].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique



**Figure I.5.** Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron [35].

### I.3.3. Solubilité des polypyrroles

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation[36-38]. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel[39]. Toute fois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine [40], le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.1. Quelques propriétés du pyrrole [41].

propriétés du pyrrole	
Nom IUPAC	Azole
Masse molaire	67.09 g/mol
pKa	0.4 (PyH <sup>+</sup> /PyH) et 16.5 (PyH/Py <sup>-</sup> )
Température de la fusion	-23.4 °C
Température d'ébullition	129.7 à 131 °C
Solubilité	45 g/L (eau à 25°C), Soluble dans l'alcool, l'éther et les acides dilués.
Masse volumique	0.9698 g/cm (20°C)

## I.3.4. Méthodes de synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole, à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [42-45]. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, contrairement aux méthodes électrochimiques. Par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

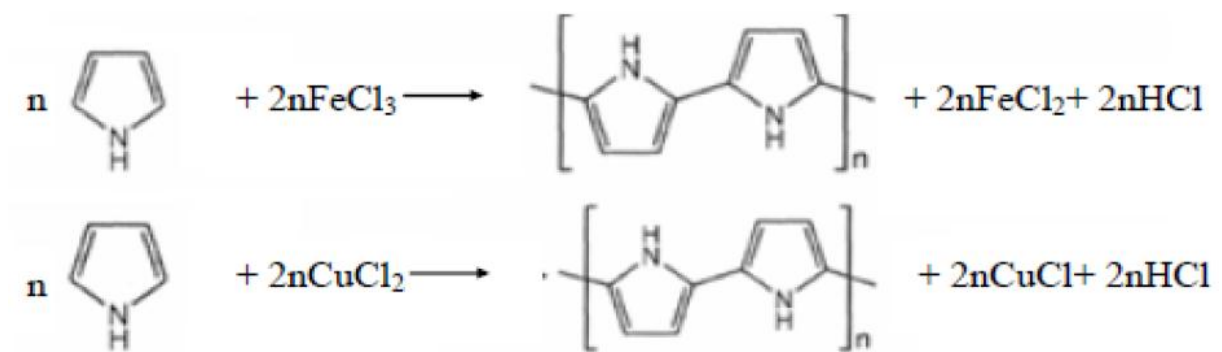
### *I.3.4.1. Synthèse chimique du polypyrrole*

Les synthèses chimiques, les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [46]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther [47].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

Il est préférable, de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tel que  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{NO})_3$ , de cuivre (II), tels que  $\text{CuBr}_2$  ou  $\text{CuCl}_2$  [48- 51]. En pratique,  $\text{Fe}^{3+}$  est principalement utilisé sous la forme  $\text{FeCl}_3$  qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite  $\text{Fe}^{2+}$  est facilement éliminable du polymère.

Plusieurs méthodes et techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer les mécanismes «complexes» de polymérisation du pyrrole, toutefois on peut en donner un schéma simplifié, correspondant à deux réactions de polymérisation du pyrrole en présence de  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{CuCl}_2$  [52].



**Figure I.6.** Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques, est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons  $\pi$  conjugués, permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges [53].

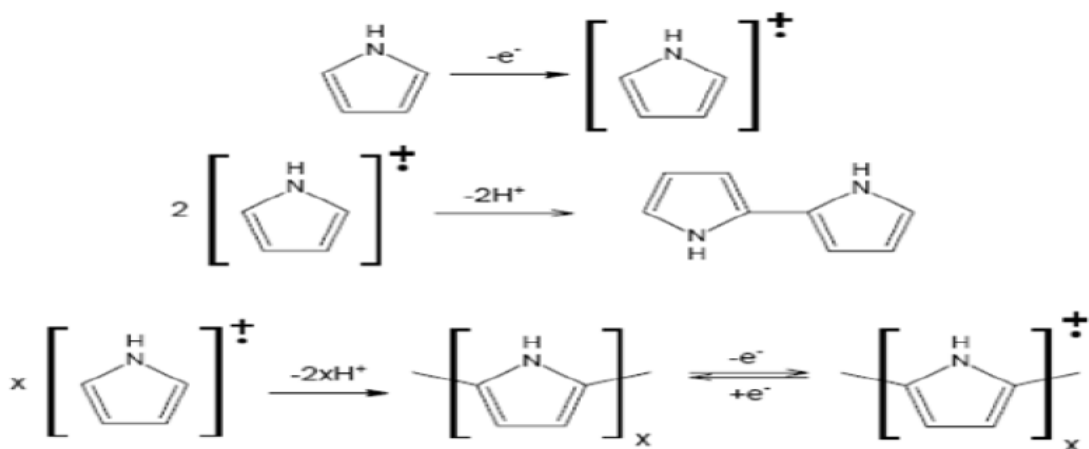
Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents, en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs; ils portent des charges positives compensées, par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

## I.3.4.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et Coll [54], fait intervenir un radical, lors de la croissance du polymère.

A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (figure I.7) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de deux protons ( $-2\text{H}^+$ ), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier, s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme.



**Figure I.7.** Formation et polymérisation du cation de radical de pyrrole [55]

Après, de multiples itérations de ce principe, nous nous retrouvons, en présence de filaments de polypyrrole enchevêtrés. La longueur de l'oligomère forme augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne et précipite alors sur la surface de l'électrode. La structure exacte du polypyrrole, comme pour tout polymère en général, est difficile à déterminer. Il en résulte, que la synthèse de films de polypyrrole ayant des propriétés spécifiques demeure un travail empirique [56, 57].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

## I.3.5. Applications du polypyrrole

Les bonnes propriétés chimiques et la biocompatibilité du PPy en font un candidat approprié pour un large éventail d'applications [58], y compris les capteurs, le tissu antistatique, l'industrie aéronautique, les domaines médicaux et électrochromiques [59–62].

Le PPy peut également être appliqué comme revêtement anti-corrosif sur des substrats métalliques, ce qui est discuté en détail dans cette étude.

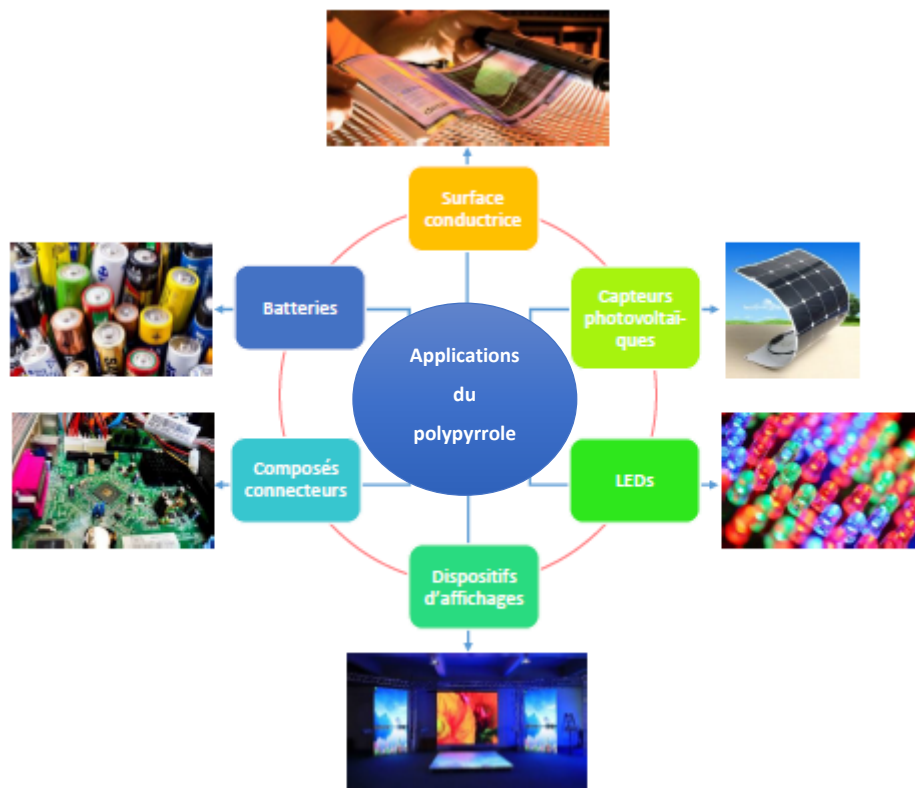


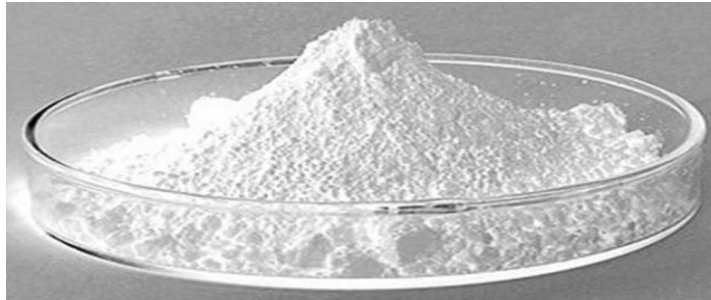
Figure I.8.Applications du polypyrrole

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

## I.4. Oxyde de zinc

### I.4.1. Généralité sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ( $ZnO$ ), est un matériau ayant des propriétés très différentes longtemps été utilisés à des multiples fins, de la peinture à la toiture, les capteurs piézoélectriques à des cosmétiques. Le  $ZnO$  est un semi-conducteur de large gap (3,37 eV à la température ambiante) par conséquent, transparent [63] et ce qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante, et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n[64].



**Figure I.9.** poudre d'oxyde de zinc

**Tableau I.2.** propriétés générales de  $ZnO$ .

Propriétés générales de $ZnO$	
Densité	5,67
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83,17
Solubilité dans $H_2O$ à $29^{\circ}C$ (g/100 ml)	0,00016

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.4.2. Historique

Comme semi-conducteur, l'oxyde de zinc est étudié depuis 1912, juste après l'invention du transistor. En 1960, les bonnes propriétés piézo-électriques de l'oxyde de zinc ont conduit à la première application électronique en forme de couche mince dans les dispositifs à ondes acoustiques. Un regain d'intérêt pour l'oxyde de zinc en tant que matériau semi-conducteur a conduit à des recherches intenses entre 1950 et 1970. Dans les années 85, les difficultés de doper ZnO en type p (déficit d'électrons) ont ralenti les recherches sur ce matériau [65]. Le regain d'intérêt pour ZnO a eu lieu dans les années 1990 avec la possibilité d'obtenir du ZnO nanométrique et en couches minces. Ainsi, des émissions laser UV ont été observées à température ambiante dans des couches minces à base de ZnO nanostructuré [66]. Depuis, une augmentation considérable du nombre de publications portant sur ZnO a eu lieu et de nouvelles applications prometteuses ont vu le jour.

## I.4.3. propriétés générales du ZnO

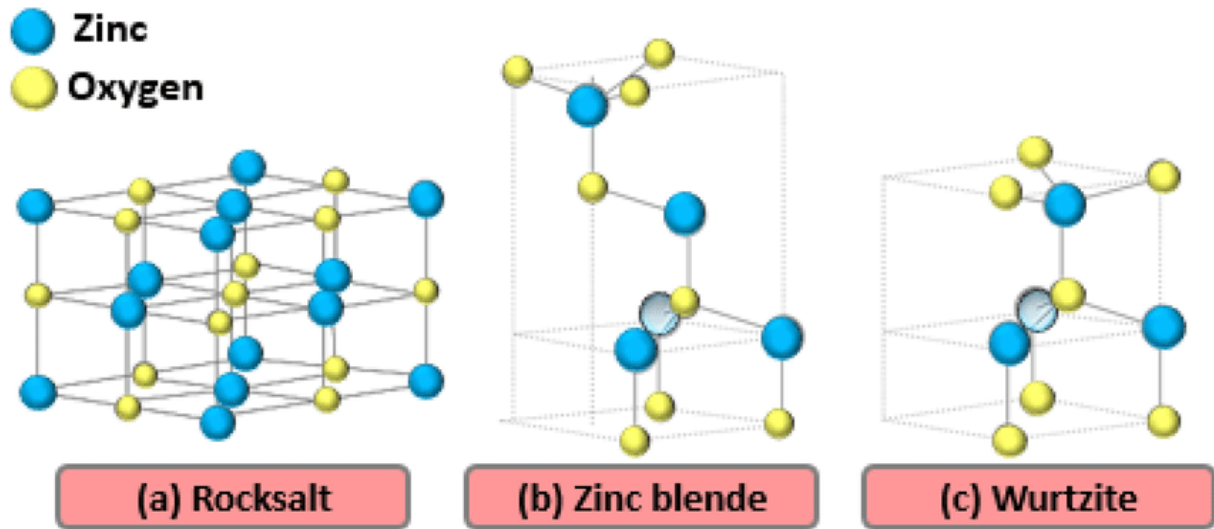
### *I.4.3.1. Propriétés structurales*

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende, la structure rocksalt. Comme il est schématisé sur la figure I.10. Le ZnO se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), qui est stable dans les conditions normales [67-69].

Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique sous des pressions élevées.

L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique



**Figure I.10.** Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rochsalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite

La distance entre les proches voisins Zn-O est un peu plus faible que pour les trois autres atomes d'oxygène voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [70].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [70], laissant des espaces vides de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [71].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

**Tableau I.3.** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn <sup>+2</sup> : 0,70 Å	O <sup>-2</sup> : 1,32 Å (Pauling) [72]
	Zn <sup>+2</sup> : 0,78 Å	O <sup>-2</sup> : 1,24 Å (Goldsmith) [73]
	Zn <sup>+2</sup> : 0,60 Å	O <sup>-2</sup> : 1,38 Å (Shannon) [74]

### *1.4.3.2. Propriétés électriques*

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup> B<sup>IV</sup> qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [75]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [76,77]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [78] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [79]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω.cm) [80].

### *1.4.3. Propriétés chimiques et catalytiques*

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [81].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) [82,83]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [84], ou encore l'oxydation des phénols [85]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [86].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH<sub>2</sub>). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH<sub>3</sub> et Zn(OH<sub>2</sub>) par activation ultrasonique en milieu aqueux [87].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## *1.4.3.4. Propriétés optiques et luminescence*

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [88]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [89,90]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [91,92]. L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4\text{eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [93].

Fons et Coll ,ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau[94]. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [95] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

## I.4.4. Applications de l'oxyde de zinc en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et Coll. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromées utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

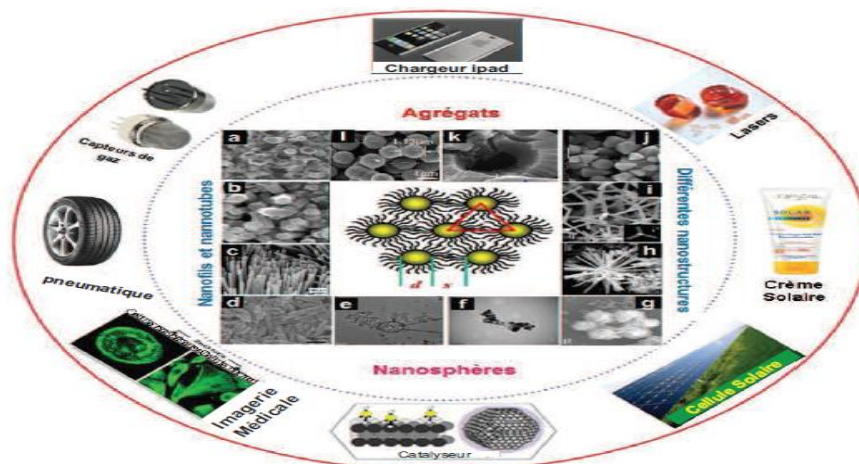


Figure I.11. Applications de l'oxyde de zinc

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.4.5. Avantages principaux de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [96]:

- ✚ Effet piézoélectrique élevé ( $e^{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$  . parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- ✚ Conductivité thermique élevée de  $0,54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés a 0,5 pour la GaAs) .
- ✚ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- ✚ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✚ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- ✚ Module de cisaillement très grand  $\sim 45,5 \text{ GPa}$  (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: 18,35 pour ZnSe, 32,60 pour la GaAs, 51,37 pour le silicium.

## I.4.6. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [97]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [98].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.5. Acier inoxydable

### I.5.1. Historique des aciers inoxydables

Chaque année, des quantités énormes d'acier sont perdues à cause de la corrosion. Pour y remédier, on a développé différents types d'alliages résistants à la corrosion à l'air ambiant, dans un milieu corrosif ou à haute température. Des groupes très importants de ces alliages sont les aciers inoxydables au chrome et chrome-nickel. Ceux-ci peuvent être alliés à d'autres éléments pour améliorer les propriétés sous conditions d'applications spécifiques.

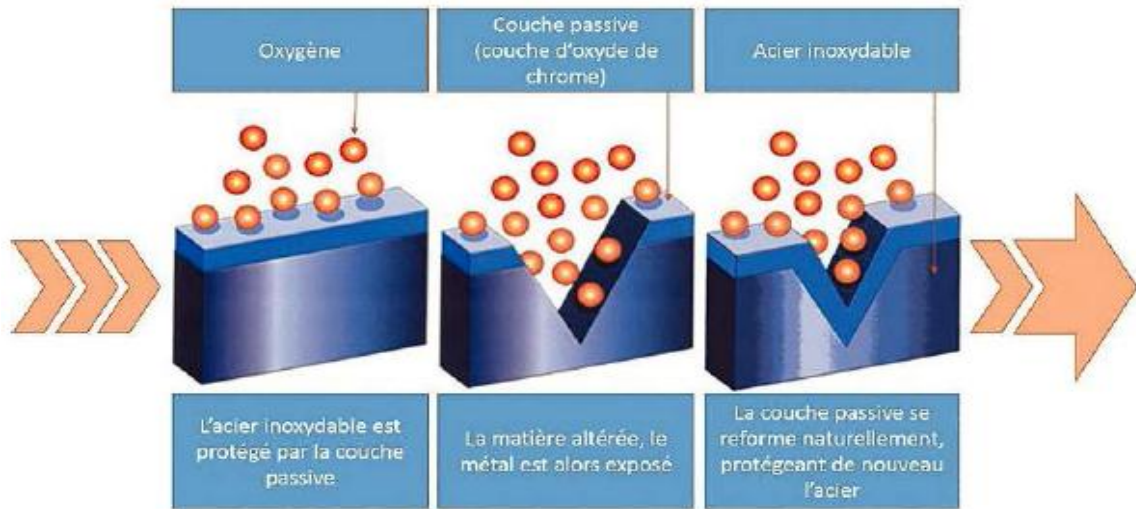
Un matériau exempt de rouille n'est pas nécessairement inoxydable, c.-à-d. résistant à la rouille ou à la corrosion. La pratique montre que ces aciers peuvent rouiller dans des conditions spécifiques. Une autre propriété de ces alliages est qu'ils sont résistants à l'oxydation jusqu'à une certaine température. Une couche d'oxydes est formée à la surface qui protège le métal contre l'oxydation/ attaque. Des additions d'autres éléments d'alliages peuvent augmenter la résistance à l'oxydation. Un descriptif de la création de ces aciers inoxydables nous mènerait trop loin. En voici donc un bref aperçu.

Tout commence en 1797 quand Vauquelin a pu isoler l'élément chrome. Les premières publications sur les alliages fer-chrome datent de 1820. C'est en 1912 qu'on a eu connaissance de la structure et des propriétés mécaniques et chimiques. Un peu après la première guerre mondiale, donc après 1918, ces matériaux ont été développés pour des applications industrielles. Grâce aux nouvelles méthodes de production et aux nouveaux domaines d'application, un grand nombre de types ont été développés au cours des ans et la recherche continue [99].

### I.5.2. Acier inoxydable

L'acier inoxydable est un alliage qui contient plus de 50 % de fer, un minimum de 10,5 % de chrome et un maximum de 1,2 % de carbone [100] et d'autres métaux, dont la propriété est de ne pas être sensible à la corrosion et de ne pas se rouiller. La présence de chrome dans l'acier provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui lui confère son inoxydabilité [101]. D'autres composants peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité, ou encore le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres qu'ambiante.

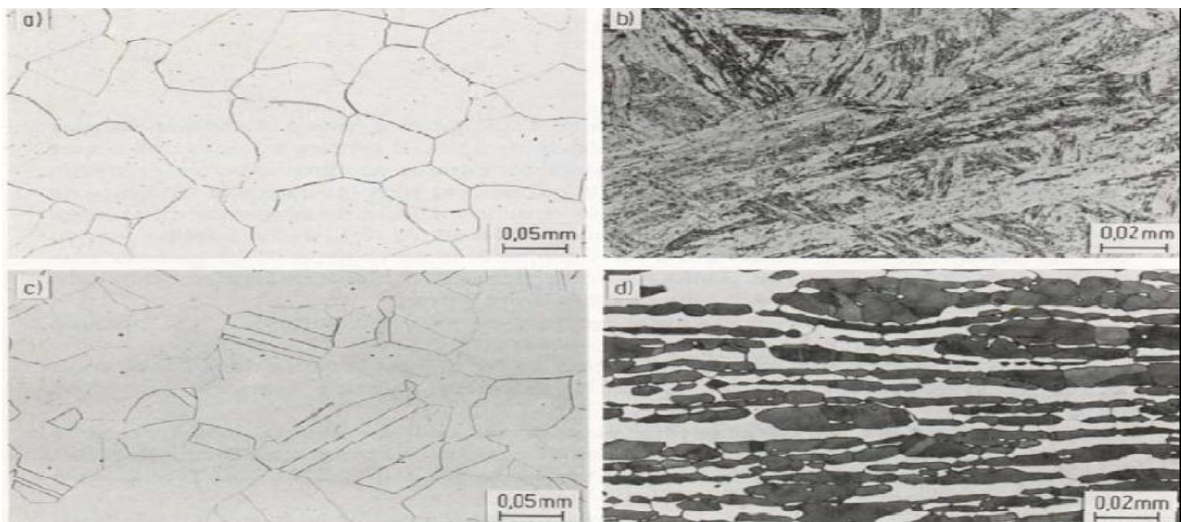
# CHAPITRE I : Etude bibliographique



**Figure I.12.** Acier inoxydable (couche passive).

## I.5.3. Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont classés en quatre grandes familles en fonction de leur composition et de leur structure cristallographique. On distingue les aciers ferritiques (figure I.13.a), les aciers martensitiques (figure I.13.b), les aciers austénitiques (figure I.13.c) et les aciers austéno-ferritiques (figure I.13.d).



**Figure.I.13.**Microstructures des aciers inoxydables ferritique(a), martensitique (b),austénitique (c), et austéno-ferritique (d) [102].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.5.4. Propriétés des aciers inoxydables

La principale propriété de ces aciers est leur excellente résistance à la corrosion, ce qui leur donne une durée de vie quasi - exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux, ils ont des caractéristiques mécaniques élevés, à basse comme à haute température (ténacité, ductilité, résistance mécanique ...). C'est pour cela que ces aciers jouent un rôle prépondérant dans l'industrie aéronautique, chimique et agroalimentaire [103].

### I.5.4.1. Propriété de mise en forme

La fabrication et la transformation des aciers inoxydables s'effectuent en utilisant un large éventail de technologies, et, sont entièrement recyclable.

### I.5.4.2. Propriétés physique

- ✚ Une masse volumique de l'ordre de  $7850 \text{ Kg/m}^3$
- ✚ Une capacité thermique de  $0,5 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$  pour  $T = 0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$
- ✚ Une conductivité thermique de  $16,2 \text{ W/m.K}$  à  $100^\circ\text{C}$
- ✚ Les aciers inoxydables austénitiques ont un coefficient linéaire moyen de dilatation élevé environ  $18,10^{-6} /^\circ\text{C}$ . C'est pour cela qu'ils sont très sensible aux variations de températures, comme la fatigue thermique.

### I.5.4.3 Propriétés mécanique

- ✚ Limite d'élasticité inférieure à  $300 \text{ MPa}$
- ✚ Résistance à la rupture «  $R_m$  » inférieure à  $650 \text{ MPa}$ .
- ✚ La résistance à la traction est :  $558 \text{ MPa}$  ;
- ✚ L'allongement à la rupture est :  $50 \%$  ;
- ✚ Le module de Young est de :  $2,105 \text{ MPa}$
- ✚ Ces propriétés mécaniques peuvent être améliorées par : durcissement par solutions solide, par durcissement d'écrouissage, ou bien par durcissement de précipitation

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## *1.5.4 Propriété magnétique*

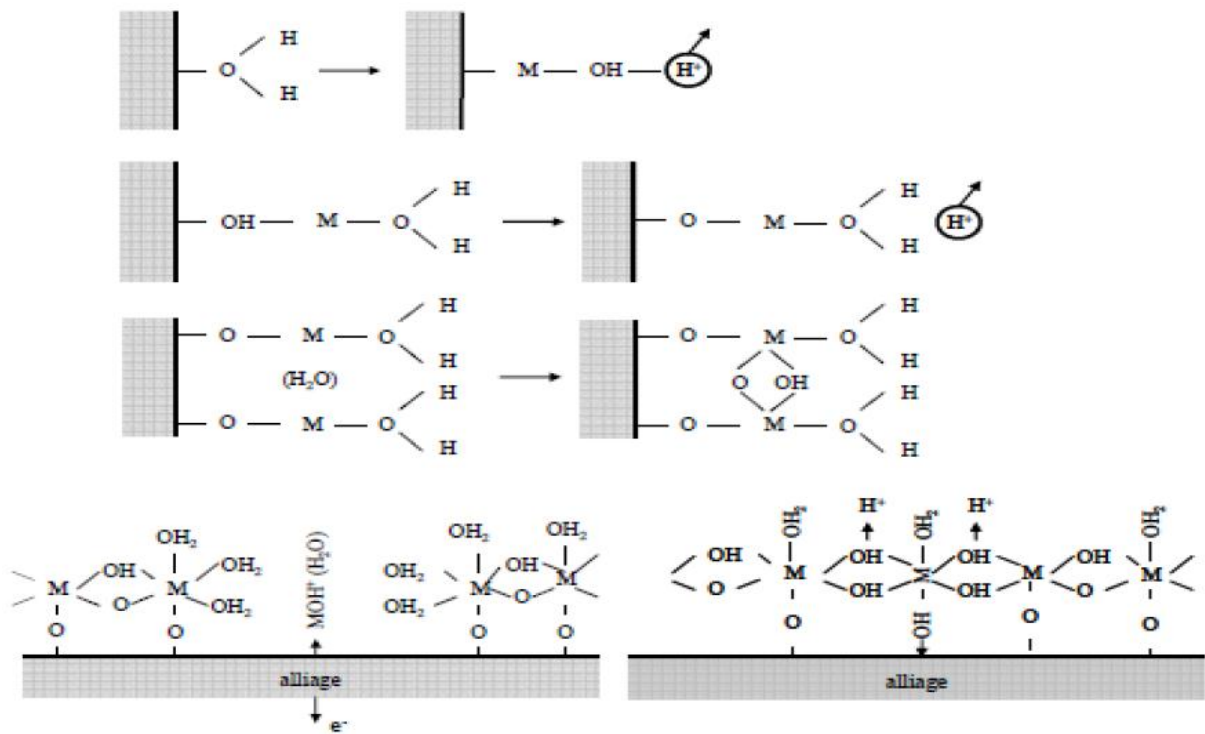
- ✚ Les aciers inoxydables austénitiques présentent à température ambiante, une structure austénitique qui leur permet d'être paramagnétiques (amagnétiques).
- ✚ Les aciers inoxydables ferritique et martensitique sont ferromagnétiques, suite à la présence de la ferrite et de la martensite [104].

## **1.5.5. Formation et structure de la couche passive sur l'acier inoxydable**

Le caractère passif d'un acier inoxydable est étroitement lié aux éléments d'alliage. Un acier possède la propriété d'être inoxydable lorsqu'il contient au moins 12 % en masse de chrome. Les aciers inoxydables ont la particularité de s'auto-protéger du milieu environnant par la formation spontanée d'une couche de passivité à leur surface au contact de l'air ou d'un milieu aqueux. Milosev et Strehblow [105] ont également montré qu'une couche mince de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est immédiatement formée, à la surface de l'acier inox, par contact avec l'air [105]. C'est cette couche qui majoritairement protège l'acier du milieu environnant.

Le modèle le plus couramment employé pour décrire le mécanisme de formation de la couche passive des aciers inoxydables est emprunté à Okamoto [106]. Sa représentation schématique est donnée sur la figure I.14. Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations  $\text{M}^{+z}$  de valence  $z$  provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  et de  $\text{Fe}^{+3}$ . D'autre part, des éléments en provenance du substrat, qui vont s'associer à des molécules d'eau provenant de la solution. Pour assurer l'électroneutralité, certaines molécules d'eau perdent des protons  $\text{H}^+$ , et donnent naissance à des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde métalliques. Ceci entraîne l'évolution progressive d'une structure « métal/eau liée »  $\text{H}_2\text{O-M-H}_2\text{O}$  vers un hydroxyde  $\text{OH-M-OH}$  puis un oxyde  $\text{O-M-O}$  (figure I.14). Le film passif contient une concentration importante de défauts ponctuels qui est essentielle à la migration des anions  $\text{O}^{2-}$  pour assurer sa croissance [107].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

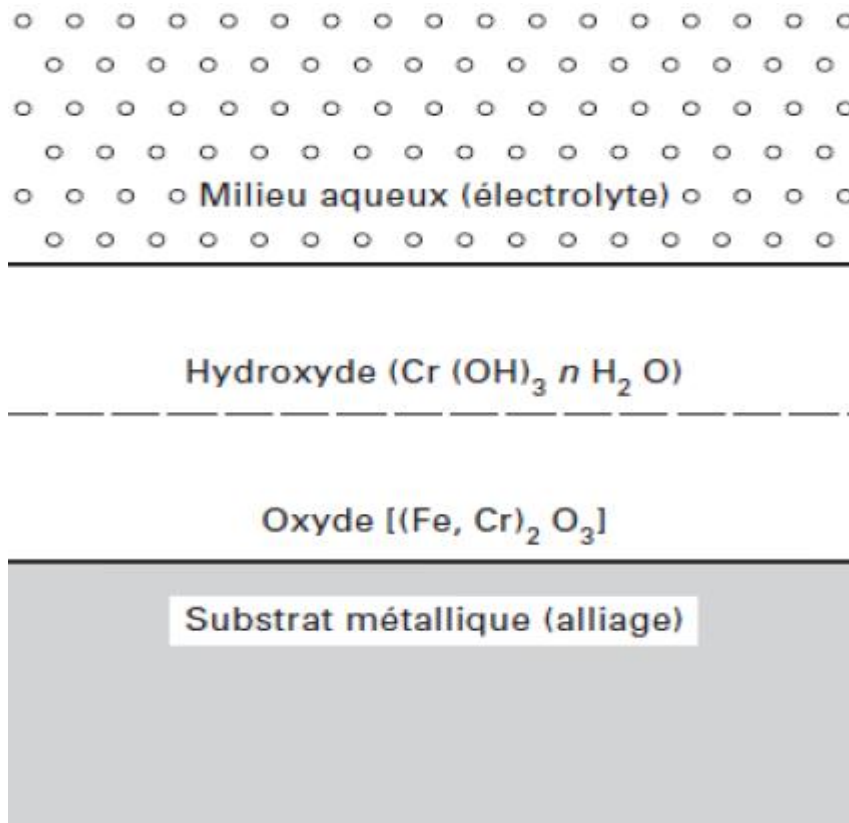


**Figure I.14.** Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau [106].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la nature du film passif formé sur l'acier inox (surtout de types 304 et 316L) dans des milieux neutres ou légèrement alcalins [105, 106, 108-110]. Ces études montrent que le film passif est essentiellement composé d'oxy-hydroxydes de fer et de chrome. Il est de type « bicouche ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $n \text{H}_2\text{O}$ . La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée sur la figure I.15.

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---



**Figure I.15.** Modèle bicouche de film passif [106].

## I.5.6. Protection des métaux contre la corrosion

Les pièces en acier, ne sont pas capables, de résister à des conditions très agressives, telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive, des polymères conducteurs peut optimiser, la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur, grâce à l'application d'une couche de polymère[111, 112].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.5.7. Rôle des éléments d'addition :

### **Le chrome**

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome ou plus exactement acier-chrome c'est-à-dire fer-carbone-chrome. Conformément à la norme européenne 10088-1, un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 12 % en masse de chrome et moins de 2 % de carbone. C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion.

### **Le carbone**

La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbures (notamment de carbures de chrome, qui est un composé très stable mais qui n'empêche pas l'oxydation du fer)[113].

### **Le nickel**

favorise la formation de structures homogènes de type austénitique, intéressantes pour éviter la corrosion mais à éviter soigneusement dans le domaine du frottement[114].

### **Le molybdène et le cuivre**

améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques, soufrées, etc. Le molybdène accroît la stabilité des films de passivation.

### **Le tungstène**

améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.

### **Le titane**

doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane (TiC) évitant de ce fait la perte du caractère d'inoxidabilité dans les zones affectées par la chaleur (ZAC).

### **Le niobium**

a un point de fusion beaucoup plus élevé le niobium présente des propriétés semblables que le titane.

### **Le silicium**

joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud) [114].

# CHAPITRE I : Etude bibliographique

---

## I.5.8. Applications des acier inoxydable austénitique

### *I.5.8.1. Industrie agro-alimentaire*

Grace à leurs propriétés, les aciers inoxydables austénitiques constituent le principal matériau des équipements agro-alimentaires, plus particulièrement les nuances 304 et 316. Du fait de leur résistance à la corrosion, aux détergents et aux produits désinfectants, ils peuvent subir l'entretien, les séquences de nettoyage en place répétées et les procédures de stérilisation en voie humide et en voie sèche [115]. Leur utilisation est tout à fait compatible avec les conditions de pression, de température et de pH imposées lors de la fabrication des produits alimentaires. Leur grande résistance mécanique, associée à une longévité avérée et un coût relativement réduit en font un matériau idéal pour la réalisation de cuves, de conduites, de pompes, d'échangeurs thermiques, de tanks de stockage, d'outils de découpe, etc. Or, malgré les procédures drastiques de nettoyage et de désinfection, ces équipements peuvent être contaminés par une flore bactérienne et fongique très diversifiée.

### *I.5.8.2. Domaine biomédical*

Les instruments chirurgicaux et médicaux (scalpels, aiguilles), ainsi que de nombreux dispositifs implantables comme les valves cardiaques, les pacemakers, les stents (endoprothèses vasculaires et urétrales), les dispositifs de fixation osseux (plaques, vis, broches), les prothèses (articulaires, orthopédiques) ou le matériel d'orthodontie (implants dentaires, appareils de contention) sont constitués d'acier inoxydable austénitique 316L [116]. Son utilisation pour ce type d'application est spécifiée par les normes NF EN ISO 7153-1, 5832-1 et 5832-9.

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous décrivons les cellules et les électrodes ainsi que les réactifs chimiques utilisés. Nous présentons ensuite les méthodes et les techniques électrochimiques utilisées pour étudier la protection de l'acier A316 par le film de polypyrrole, non ou modifié par incorporation électrochimique de l'oxyde de zinc.

### II.1. Produits chimiques

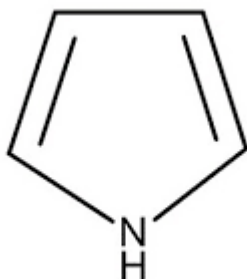
#### II.1.1. Solvants et électrolyte support

Les solvants utilisés sont : l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), l'eau distillée, et  $\text{NaCl}$  3 %. L'électrolyte support est le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), utilisé en milieu organique. Ce composé est un produit (Aldrich) pur pour analyse.

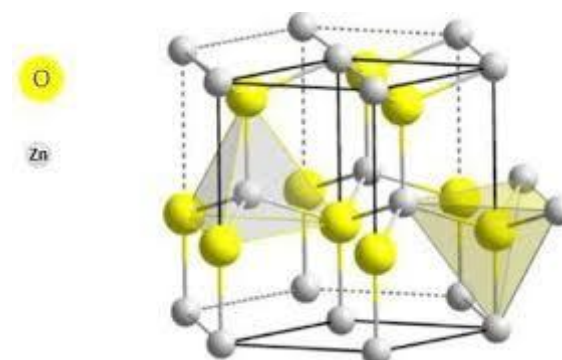
#### II.1.2. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont : le pyrrole ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) (Py) comme monomère avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules  $< 100$  nm), comme semi-conducteur dopant. Leurs structures moléculaires sont représentées dans la figure II.16.

(a)



(b)



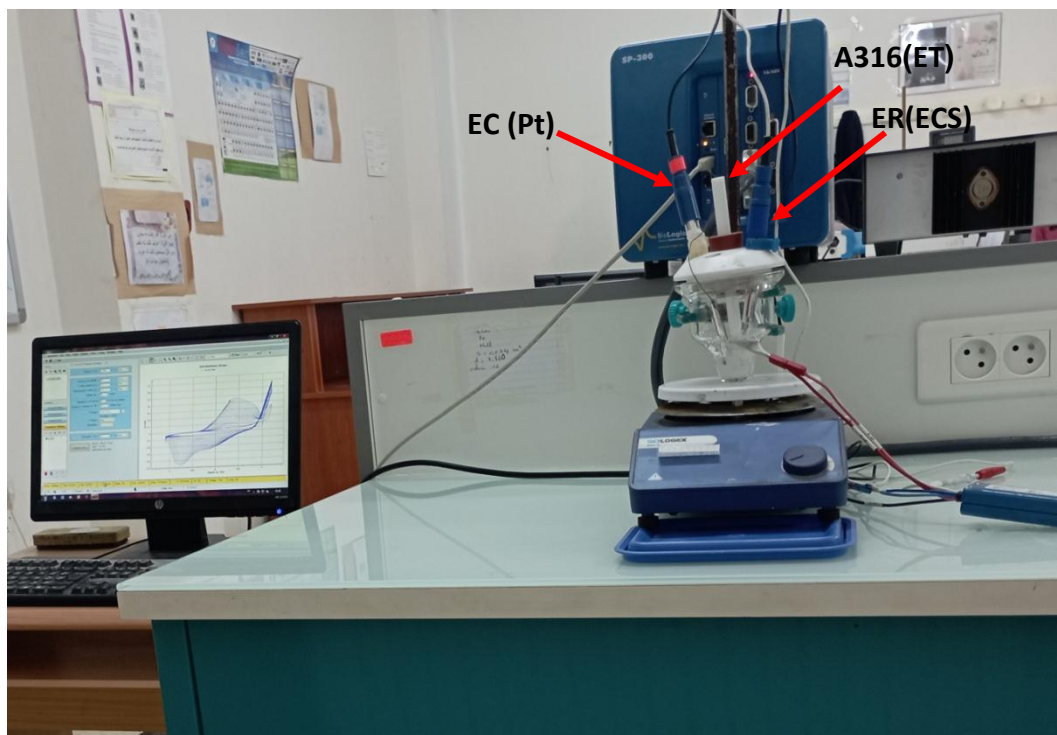
**Figure II.16.** Structure chimique : (a) pyrrole (Py), (b) l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

### II.2. Instrumentation et cellule de mesure utilisée

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées les trois électrodes, d'un AutoLab (SP-300-Potentiostat) de marque BioLogic-Science Instruments lié à un microordinateur piloté par un logiciel (EC-Lab V10.33, 2014)(figure II.17). Les expériences ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

- ✚ L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).
- ✚ La contre électrode est une électrode de platine (Pt).
- ✚ L'électrode de travail est un disque d'acier (A316) ( $d = 2 \text{ mm}$ ), modifiée par un film de PPy dans lequel sont incorporer des nanoparticules de ZnO.



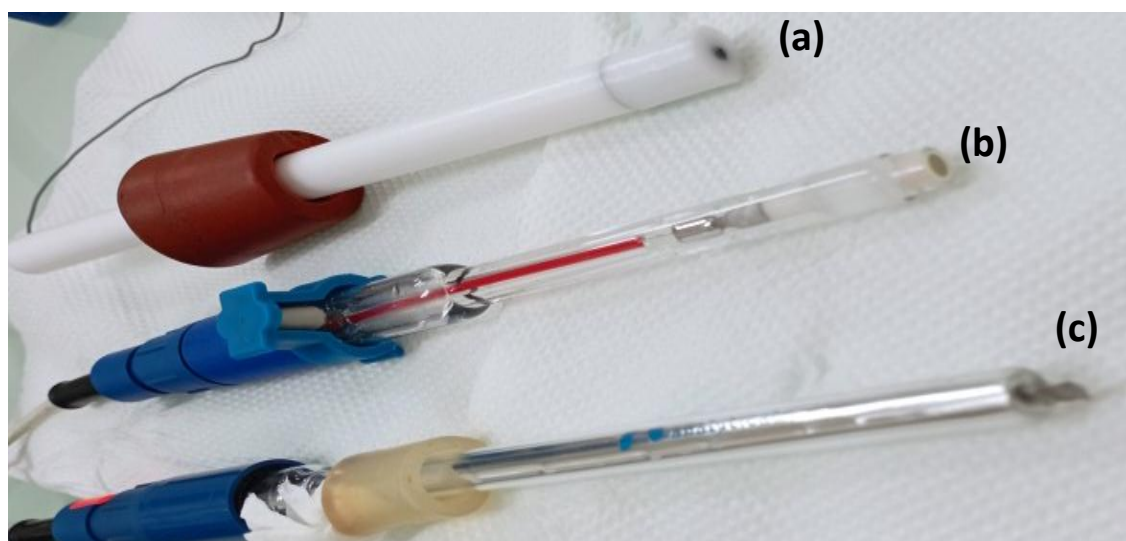
**Figure II.17.** Illustration schématique de dispositif expérimental, utilisé pour les mesures VC et SIE.

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

de l'acier A316 est polis mécaniquement au papier abrasif Si C de granulométries successives : 1200, 2000, 2500, 3000, 2500, 4000 . Entre chaque deux étape la surface d'électrode est rincée abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, l'électrode est rincée abondamment, avec de l'eau distillée et transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

**Tableau II.4.** Composition chimique de l'acier inoxydable 316 (% massique)

Element	C	Cr	Mn	Mo	S	Si	P	Ni
% massique	0,08	16-18	2	2-3	0,03	1	0,045	10-14



**Figure II.18.** (a) Electrode de travail (A316+ PPy), (b) Electrode de référence (ECS), (c) Contre électrode (Pt).

# CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

---

## II.3. Techniques expérimentales utilisées

### II.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [117]. Des phénomènes de passivation ou d'activité peuvent ainsi être observés lors de ce test, cette technique permet aussi de déterminer l'état stationnaire où le potentiel du matériau est fixe en fonction du temps.

### II.3.2. Voltampérométrie cyclique

#### II.3.2.1. Principe

Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et capacitive.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

$$E(t) = E_0 \pm v t \dots\dots\dots (1)$$

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

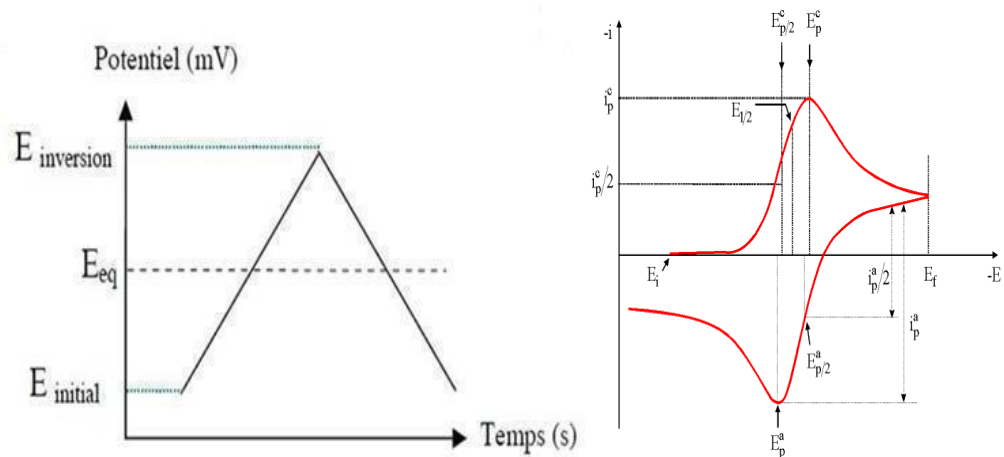
Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

$E_0$ : la valeur initiale de la tension d'électrode.

$v$  : la vitesse de balayage en tension.

La figure (II.19) représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.



**Figure II.19.** L'allure générale de la courbe voltampérométrique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les espèces qui peuvent être oxydés ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel d'oxydation de l'espèce électroactive, puis chute lorsque la concentration d'espèce Red ou Ox est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réduira le produit formé lors de la première réaction d'oxydation, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic d'oxydation.

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

---

Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [118].

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

### II.3.2.2 Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- ✚ La rapidité de mesures.
- ✚ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ✚ L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- ✚ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ✚ La possibilité d'étudier des réactions inverses.

### II.3.2.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(\log(v))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- ✚ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- ✚ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

---

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- ✚ Si  $E_p = f(\text{Log}(v))$  est une droite
- ✚ de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide
- ✚ de pente différente de zéro et égale à  $30/nF$  : il s'agit d'un transfert de charge lent.
- ✚ Si  $E_p = f(\text{Log}(v))$  est une courbe et  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite : on a affaire à un processus semi-rapide

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

### II.3.3. Spectroscopie d'impédance

#### II.3.3.1. Principe

Le principe de l'impédance électrochimique est d'appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à une fréquence fixée à un potentiel stationnaire donné. Le balayage en fréquences permet de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes. Cependant, en travaillant seulement sur une petite partie de la courbe courant-potentiel (non linéaire), nous pouvons considérer une relation linéaire entre les grandeurs  $\Delta E$  et  $\Delta I$  (figure II.20). Dans ces conditions, en appliquant au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude  $\Delta E$  autour d'un potentiel stationnaire  $E_0$  par exemple, la réponse en courant sera également sinusoïdale, de faible amplitude  $\Delta I$  autour d'une valeur stationnaire  $I_0$ .

$$e = E \sin \omega t \dots \dots \dots (2)$$

$$i = I \sin (\omega t + \phi) \dots \dots \dots (3)$$

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \dots \dots \dots (4)$$

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

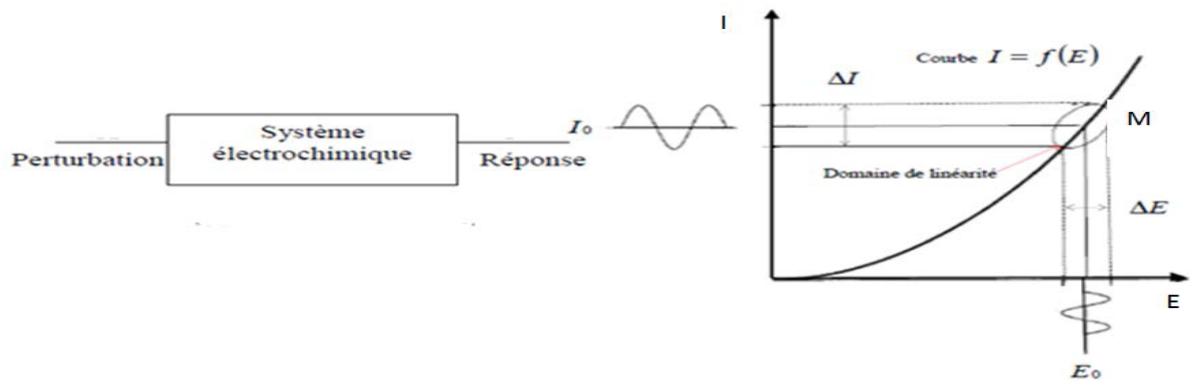
Où  $f$  est la fréquence et  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation.

$\Delta E$  : variation du potentiel autour du point de potentiel  $E_0$ .

$\Delta I$  : variation du potentiel autour du point du courant  $I_0$ .

Deux représentations permettent d'écrire les variations de cette fonction de transfert en fonctions de fréquence imposée.

- ✚ Représentation dans le plan de Nyquist.
- ✚ Représentation dans le plan de Bode.

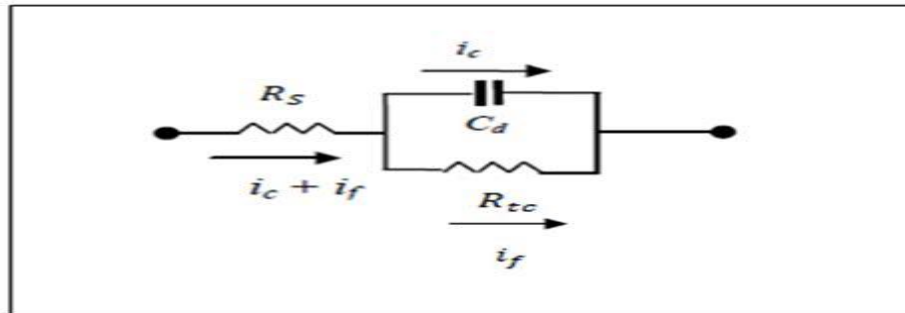


**Figure II.20.** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire M ( $E_0$ ,  $I_0$ ).

### II.3.3.2. Impédance d'une cellule électrochimique

Lors de l'application, au sein d'une cellule électrochimique, d'une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude, le courant total obtenu est la somme du courant faradique ( $i_f$ ) et du courant capacitif de charge de la double couche électrique ( $i_c$ ). Le processus faradique caractérise le transfert d'électrons à l'interface électrode/solution. La double couche est caractérisée par une capacité ( $C_{dc}$ ). Il est donc possible de modéliser une cellule électrochimique par un circuit équivalent comprenant une capacité de double couche en parallèle avec une résistance de transfert et en introduisant une résistance de la solution ( $R_s$ ) en série. (figure II.21).

## CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

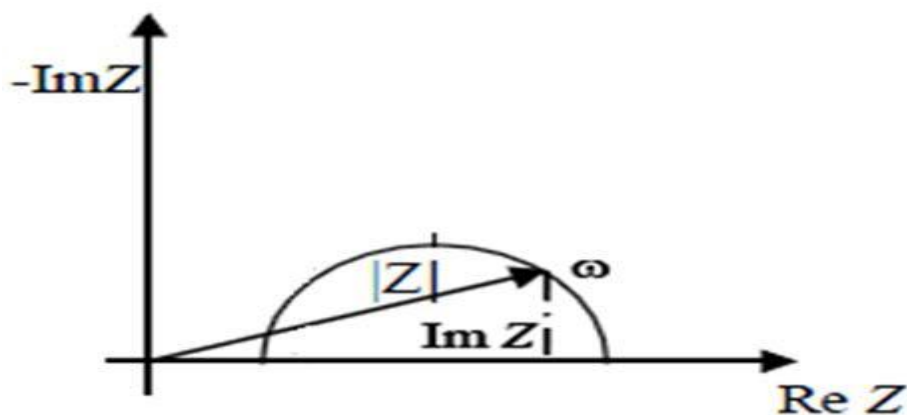


**Figure.II.21.**Circuit électrique équivalent à la cellule électrochimique.

En conséquence, l'impédance électrochimique du circuit équivalent est la suivante

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_d} \dots \dots \dots (5)$$

Ceci constitue une approche basique pour les mesures d'impédance électrochimique. Pour la représentation dans le plan de Nyquist, l'impédance imaginaire négative ( $-\text{Im}(Z)$ ) est portée sur l'axe des ordonnées et l'impédance réelle ( $\text{Re}(Z)$ ) sur l'axe des abscisses. La représentation de Nyquist (figure.II.22) illustre un ensemble de points où chacun correspond à une fréquence de mesure.



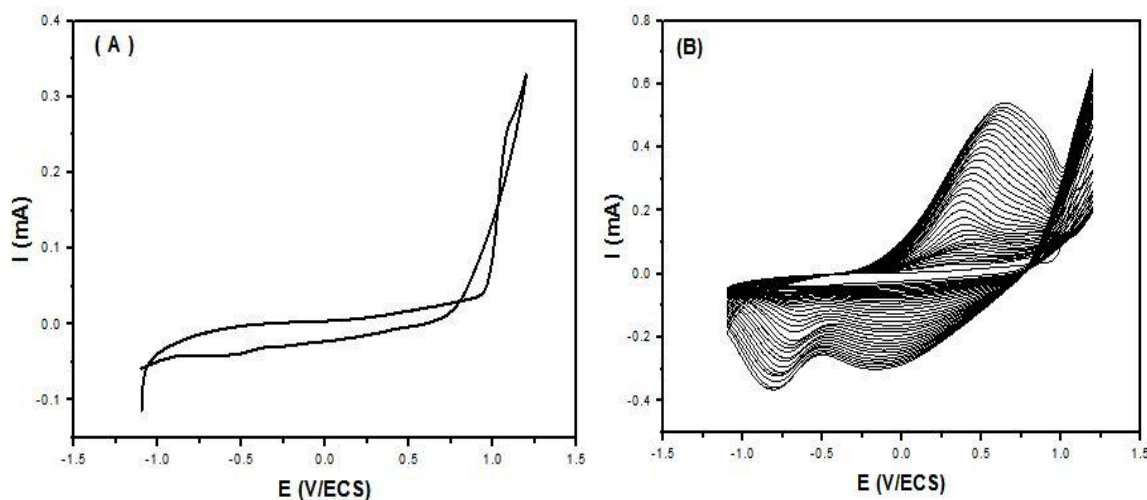
**Figure II.22.**Diagramme de l'impédance simulée correspondant au circuit équivalent (circuit de Randles)

## CHAPITRE III. Resultat et discusion

### III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A316

La figure III.1A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, contenant de Py  $5 \cdot 10^{-2}$  M sur une électrode de l'acier A316, enregistré dans une gamme de potentiel comprise entre - 1,1 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 50 mV/s. Nous constatons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique observé à 0,28V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,39V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

La figure III.1B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques, relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, contenant de Py  $5 \cdot 10^{-2}$  M sur une électrode de l'acier A316, enregistré dans une gamme de potentiel comprise entre - 1,1 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 50 mV/s. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à 0,30 et à 0,82 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate deux pics cathodiques à - 0,16 et à - 0,64V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des vagues de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.



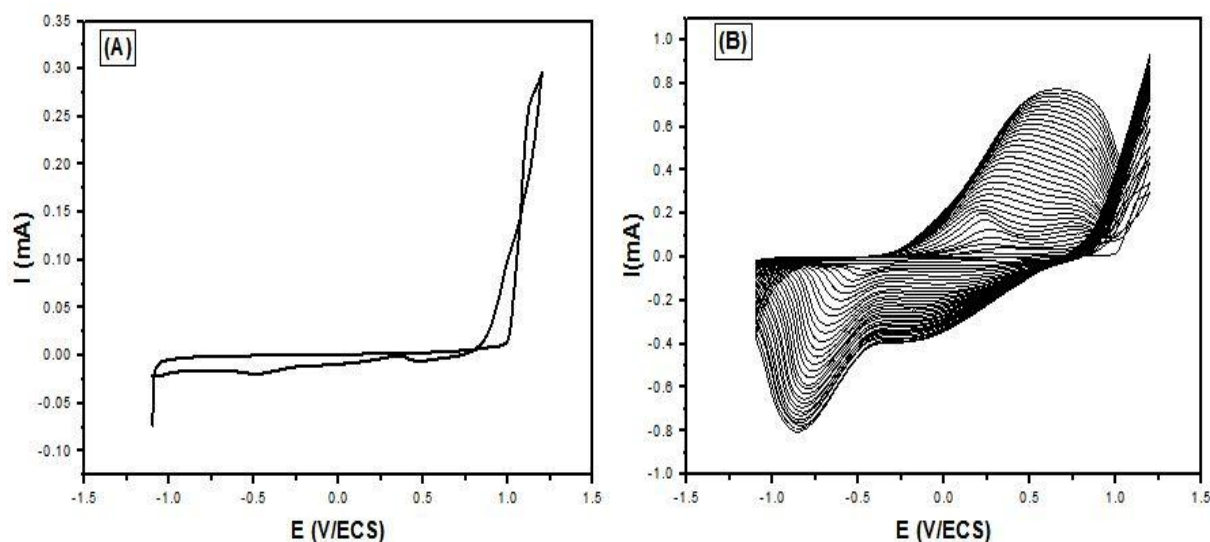
**Figure III.1.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M contenant le pyrrole  $5 \cdot 10^{-2}$  M, obtenus sur une électrode de l'acier A316, entre - 1,1 et 1,2 V/ECS à 50 mV/s; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

## CHAPITRE III. Resultat et discusion

### III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence d'oxyde de zinc sur l'acier A316

La figure III.2A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, contenant de Py  $5 \cdot 10^{-2}$  M et de  $\text{ZnO}10^{-3}$  M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A316, enregistré dans une gamme de potentiel comprise entre - 1,1 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 50 mV/s. On observe lors du balayage de potentiel positif, un pic anodique qui apparaît à 0,35 V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation. Au balayage de potentiel négatif, on remarque pic cathodique à - 0,4 V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

La figure III.2B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques relatif à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, contenant de Py  $5 \cdot 10^{-2}$  M et de  $\text{ZnO} 10^{-2}$  M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A316, enregistré dans une gamme de potentiel comprise entre - 1,1 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 50 mV/s. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à 0,24 et à 0,77 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate deux pics cathodiques à 0,2 et à - 0,53 V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des vagues de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.

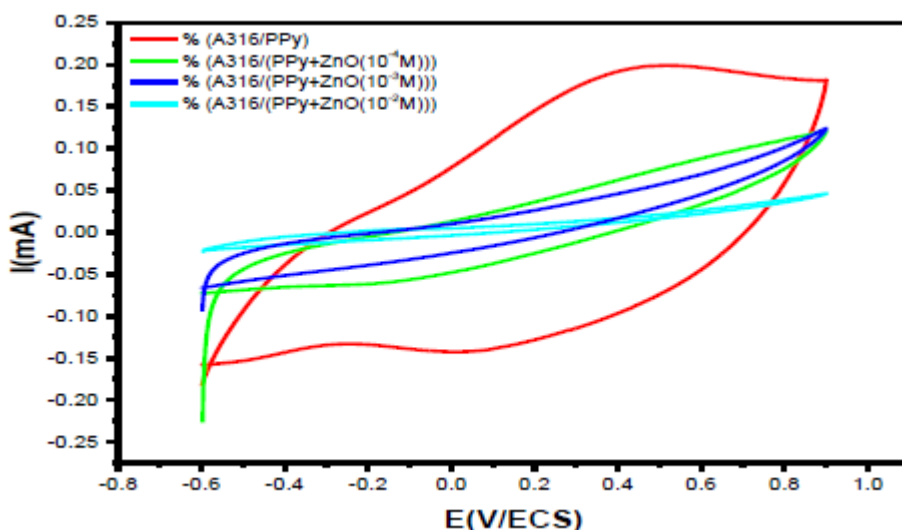


**Figure III.2.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M contenant le pyrrole  $5 \cdot 10^{-2}$  M et de  $\text{ZnO}10^{-3}$  M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A316, entre - 1,1 et 1,2 V/ECS à 50 mV/s; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

## CHAPITRE III. Resultat et discusion

### III.3. Etude par voltampérométrie cyclique des électrodes modifiées A316/(PPy) et A316/(PPy + ZnO)

La figure III.3 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées : A316/PPy et A316/(PPy + ZnO), obtenus pour différentes teneurs en ZnO, analysés dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, exempte de monomère et de ZnO, enregistré dans une gamme de potentiel comprise entre - 0,6 et 0,9 V/ECS, à une vitesse du balayage de 25 mV/s. Ainsi, Comme le montrent la figure III.3, un pic d'oxydation a été observé au environ 0,44 lors du balayage du potentiel positif pour l'électrode A316/PPy. Lors du balayage de potentiel négatif, un pic de réduction de PPy est observé au environ 0,07 V/ECS. Une diminution de courant, a été remarquée lors de l'augmentation de la concentration de ZnO.

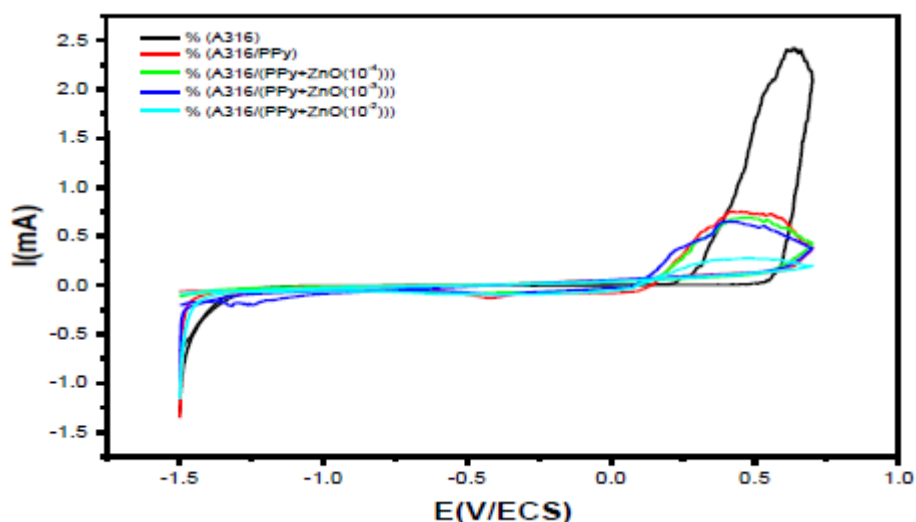


**Figure III.3.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Py  $5 \cdot 10^{-2}$  M dissous dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, obtenus pour différentes teneurs en ZnO, entre - 0,6 et 0,9 V/ECS à 25 mV/s.

## CHAPITRE III. Resultat et discusion

### III.4. Effet de la teneur de ZnO dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier A316

La figure III.4 représente le comportement électrochimique de l'acier A316 non et revêtu par un matériau composite (PPy + ZnO), obtenus pour différentes concentrations de ZnO (0 M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M), effectué dans un milieu aqueux de NaCl 3%. L'enregistrement des courbes a été effectué dans une gamme de potentiel comprise entre  $-1,5$  et  $0,7$  V/ECS, à une vitesse du balayage de  $10$  mV/s. Le voltampérogramme cyclique correspondant à l'acier A316 nu montre lors du balayage de potentiel positif, un large domaine de passivation qui s'étend de  $-1,20$  à  $0,47$  V/ECS, suivi d'un fort courant anodique résultant de l'oxydation de l'acier. Au balayage retour on observe un fort courant à  $-1,45$  V/ECS attribué à la réduction de l'eau sur l'acier. La courbe montre lors du balayage de potentiel négatif un retour inversé du voltampérogramme, celui-ci résulte d'une dépassivation de la couche d'oxyde formée sur l'électrode lors du balayage aller. La comparaison des voltamogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées A316/(PPy + ZnO), montrent que le courant anodique et le courant cathodique, diminue lorsque la concentration de ZnO augmente en solution.

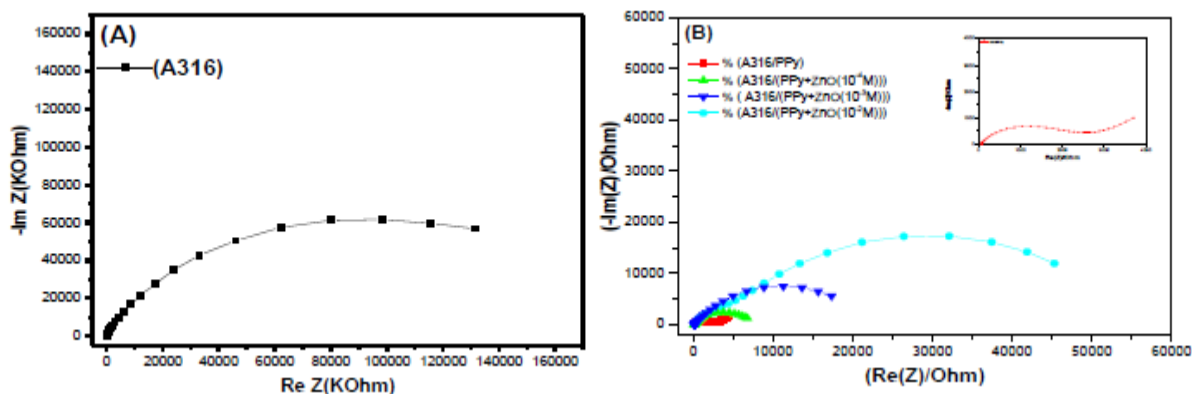


**Figure III.4.** Voltampérogrammes cycliques correspondants aux électrodes: acier A316 nu et acier A316 revêtu par un matériau composite (PPy + ZnO), obtenus pour différentes teneurs en ZnO, dans une solution aqueuse NaCl 3%, entre  $-1,5$  et  $0,7$  V/ECS à  $10$  mV/s.

## CHAPITRE III. Resultat et discusion

### III.5. Etude par spectroscopie d'impédance des électrodes modifiées A316/(PPy) et A316/(PPy + ZnO)

La figure III.5 représente les diagrammes de Nyquist, correspondant à l'acier non et revêtu par un matériau composite, obtenus pour différentes teneurs en ZnO, immergé dans une solution H<sub>2</sub>O/NaCl 3%. Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 5 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV. Le diagramme correspondant à l'acier non couvert, montre un arc de cercle plus capacitif sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge, et le diagramme correspondant à l'électrode A316/PPy se composent généralement d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion. Les diagrammes relatifs aux électrodes A316/(PPy + ZnO) montrent un arc de cercle sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge. La comparaison des diagrammes de Nyquist relatifs aux électrodes modifiées, montrent une augmentation de la résistance de transfert de charge avec la concentration de semi conducteur ZnO.



**Figure III.5.** Diagrammes de Nyquist relatifs aux électrodes A316, A316/(PPy) et A316/(PPy + ZnO), obtenus pour différentes concentrations de ZnO, analysés dans la solution H<sub>2</sub>O/NaCl 3%, entre 100 kHz et 5 mHz, obtenus au E<sub>ab</sub>, avec une perturbation de 10 mV.

## Conclusion

---

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la protection de l'acier A316 contre la corrosion par le matériau composite (PPy + ZnO). L'étude a été effectuée par la voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance.

Dans un premier temps, l'étude a été effectuée sur la tenue à la corrosion dans un milieu agressif NaCl 3%, sur l'électrode toute nue, dans un deuxième temps sur l'acier modifié par un matériau composite (PPy + ZnO), obtenus pour différentes teneurs en ZnO.

Les résultats montrent que l'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction augment au cours du cyclage, ceci est accompagné d'un léger déplacement des potentiels. Cette augmentation des courants des pics indique qu'un film de polypyrrole ou de matériau composite (PPy + ZnO) est entrain de se déposer sur la surface de l'acier A316.

Aussi, une diminution des courants anodiques et cathodiques de l'acier A316 dans le milieu corrosif a été observée, lors de l'analyse de cette électrode une fois modifié par un matériau composite(PPy + ZnO), dans une solution de NaCl. Ceci atteste bien qu'une amélioration de la tenue à la corrosion a été obtenue après l'électrodéposition de film de polypyrrole et de matériau composite (PPy + ZnO). En milieu NaCl 3%, les voltampérogrammes montrent lors du balayage de potentiel aller un retour inversé, caractérisé par un pic d'oxydation très intense due à la piquuration de la couche passive d'oxyde formé sur la surface de l'acier A316 par les ions chlorures lors du balayage positif.

Le diagramme correspondant à l'acier non couvert, montre un arc de cercle plus capacitif sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge. Lorsque l'électrode de l'acier A316 est couverte par le film de polypyrrole, le diagramme montre un arc de cercle aux hautes fréquences et une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion. Les diagrammes relatifs aux électrodes A316/(PPy + ZnO) montrent un arc de cercle sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge. La comparaison des diagrammes de Nyquist relatifs aux électrodes modifiées, montrent une augmentation de la résistance de transfert de charge avec la concentration de semi conducteur ZnO.

Les résultats ont révélé que l'utilisation d'un polymère conducteur, pigmenté par des nanoparticules de ZnO contribue à la formation d'une couche de composite, qui elle, par conséquent inhibe la réaction.

## Références bibliographiques

---

- [1] L. M. M. Dos Santos, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, L. M. Abrantes, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 587 (2006) 67-78.
- [2] A. C. Cascalheira, A. S. Viana, L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5783-5788.
- [3] B. D. Mert , B. Yazıcı, *Mater. chem. and phy.*, 125 (2011) 370-376.
- [4] M. Mrad, L. Dhouibi, M. F. Montemor, E. Triki, *Prog. Org. Coatings*, 72 (2011) 511-516.
- [5] A. Pruna, L. Pilan, *Compos. Part B Eng.*, 43 (2012) 3251-3257.
- [6] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaach, M. Delamar, P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 111-121.
- [7] N. V. Krstajić, B. N. Grgur, S. M. Jovanović, M. V. Vojnović, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1685-1691.
- [8] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, L. Martins, *Synth. Met.*, 129 (2002) 221-228.
- [9] M. G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, *Prog. Org. Coatings*, 60 (2007) 178-185.
- [10] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.*, 540 (2003) 35-44.
- [11] T. Tüken, G. Arslan, B. Yazıcı, M. Erbil, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2743-2754.
- [12] B. Zeybek, N. Ö. Pekmez, E. Kılıç, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 9277-9286.
- [13] T. Zhang, C. L. Zeng, *Electrochim. Acta.*, 50 (2005) 4721-4727.
- [14] M. B. González, B. S. Silvana, *Electro. communic.*, 13 (2011) 513-516.
- [15] M. B. González, S. B. Saidman, *Progress in Organic Coatings*, 78 (2015) 21-27.
- [16] A. M. Kumar, S. Nagarajan, S. Ramakrishna, P. Sudhagar, Y.S. Kang, H. Kim, N. Rajendran, *Mater. Sci. Eng. C*, 43 (2014) 76-85.
- [17] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J.Chem. Soc., Chem. Commun*, 16 (1977) 578.
- [18] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2591.
- [19] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2581.
- [20] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2574.
- [21] R. S. Kohlman, A. J. Epstein, *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, inc. ed, ed. second. (1998), New York.

## Références bibliographiques

---

- [22] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1979) 635.
- [23] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982) 173.
- [24] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 481.
- [25] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 111.
- [26] M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Ermer, A. Ray, E. M. Scherr, A. G. Mac Diarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 160 (1988) 151.
- [27] E. M. Genies, A. A. Syed, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1 (1985) 181.
- [28] A. Champagne « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline », mémoire de magister, université Laval – Québec, Canada (2011).
- [29] S. Carquigny « conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement », thèse de doctorat, université Lille-1, France (2011).
- [30] L. Olmedo, P. Hourquebie, P. Buvat, *Antec*, 952 (1997) 1320.
- [31] J. A. Walker, L.F. Warren, E.F. Witucki, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 26 (1988) 1285
- [32] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 183-293.
- [33] S. Li, Y. Qiu, X. Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2009) 2307.
- [34] P. Saville, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2005-004, (2005) 2.
- [35] J Bouchard, Nouveaux dérivés de polyfluorène : synthèse et propriétés électriques, thèse de doctorat, Université Laval, (2000) 5.
- [36] C. Y. Kim, J. Y. Lee, D. Y. Kim, *Patent*, 5(1998)795-953.
- [37] I. W. Kim, J. Y. Lee, H. Lee, *Synthetic Metals*, 78(1996)117.
- [38] G. J. Lee, S. H. Lee, *J. Appl. Poly. Sci.*, 84(2002) 2583.
- [39] E. J. Oh, K.S. Jang, *Synth. Met.*, 119(2001)109.
- [40] Z. Qi, P.G. Pickup, *Chem. Mater.*, 9(1997)2934.
- [41] S. BAYTEKİN, Middle east technical University: The graduate school of natural and applied sciences (2009).
- [42] J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi. *J. Ind. Eng. Chem.*, 8(2002) 399-403.
- [43] S. J. Peighambardoust, B. Pourabbas. *Macromol. Symp.*, 247(2007) 99.
- [44] R. Ronald, Myers. *Journal of Electronic Materials*, 15(1986)61- 69.

## Références bibliographiques

---

- [45] M. Yurtsever. *J. of Chemistry*, 22(1998)87-90.
- [46] S Bousalem, M. Chehimi, S Slomkowski. *Colloid, Polymer Science* 2004; 282 : 1301- 1307.
- [47] A Benali, thèse de magister, Université M'Hamed Bougara - Boumerdes, 2009 :4.
- [48] R Ansari. *E J Chem* 2006; 3: 186.
- [49] R. Ansari, F Delavar. *E J Chem* 2008 ; 5 : 853-863.
- [50] L Yiqing, S Gaoquan, L Chun, L Yingqiu. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 70: 2169.
- [51] M Quintin, thèse de doctorat, Université Bordeaux I 2006 : 9.
- [52] Z Ji, Chinese . *Journal of Polymer Science* 1993 ; 11 : 337.
- [53] A Akkouche, thèse de doctorat, Université Laval Québec 2008 ; 26.
- [54] A.F DIAZ, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1981; 121: 355- 361.
- [55] T Huber, P Saville, D Edwards, *Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM* 2003; 6: 2003-2005,
- [56] E Mercey, , thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I 2005 ; 91.
- [57] E Fortin., , thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I 2005 ; 76.
- [58] P. M. George et al., *Biomaterials*, 26 (2005) 3511-3519.
- [59] R. Wadhwa, C. F. Lagenaur, et X. T. Cui, *J. Control. release*, 110 (2006) 531-541.
- [60] X. Cui, J. Wiler, M. Dzaman, R. A. Altschuler, et D. C. Martin, *Biomaterials*, 24 (2003) 777-787.
- [61] P. Camurlu, *RSc Adv.*, 4 (2014) 55832-55845.
- [62] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, et K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 84 (1988) 3941-3949.
- [63] D. S. Ginley and C. Bright, *MRS Bulletin*, pp. 15–18, Aug. (2000).
- [64] T. Adel, "contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", mémoire magister, université de Constantine (2010).
- [65] Elias J. (2008). Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôléesobtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées, Université Paris 12,
- [66] Klingshirn C. (2007), ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*, 8, 6, pp. 782-803.

## Références bibliographiques

---

- [67] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960)19.
- [68] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [69] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [70] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [71] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [72] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 765.
- [73] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1263.
- [74] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) 751.
- [75] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [76] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [77] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.
- [78] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [79] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [80] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [81] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [82] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [83] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [84] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [85] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 820.
- [86] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 (1995) 428.
- [87] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [88] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [89] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [90] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [91] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.

## Références bibliographiques

---

- [92] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [93] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169 (2000) 59.
- [94] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.
- [95] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79 (2001) 943.
- [96] A. Hafdallah, Etude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [97] A.S. Perl, Am. Ceram. Soc. Bull., 73, 140, (1994).
- [98] K. Mukae, Ceramic Bulletin, 66, 1329, (1987).
- [99] : FICHES D'INFORMATION - ACIERS INOXYDABLES [PARTIE 1] / Métallerie 98 • Janvier 2007.
- [100] M. Colombie, Aciers inoxydables, technique de l'ingénieur, m320a v1, 1991.
- [101] P. Soullignac, B. Bonnefois et E. Soutif, Chaudronnerie en aciers inoxydables, technique de l'ingénieur, bm6570 v1, 2007.
- [102] Gympel, P. & Norbert, A. Constitution et propriétés. Les aciers inoxydables : Propriétés, mise en oeuvre, emploi, normes. Technique et Documentation-Lavoisier, 1990.
- [103] AMY Zahia :, Université Mouloud Mammeri de T.Ouzou, Caractérisation de l'acier inoxydable X5.Cr Ni,18-10 et étude de son oxydation à température. Année 2013
- [104] K.H.Lo , C.H.Shek, J.K.L, Lai Recent developments in Stainless steels, Materials Sciences and Engineering R65(2009)
- [105] I. Milosev, H. H. Strehblow, Journal of Biomedical Materials Research, 52 (2000) 404-412.
- [106] G. Okamoto, Corrosion Science, 13 (1973) 471-489.
- [107] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald, Journal of the Electrochemical Society, 128 (1981) 1187-1194.
- [108] G. Lorang, M. D. Belo, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, Journal of the Electrochemical Society, 141 (1994) 3347-3356.

## Références bibliographiques

---

- [109] N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R. D. Davidson, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 793-798.
- [110] C. Calinski, H. H. Strehblow, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 1328-1331.
- [111] A. Mollahosseini, E. Noroozian . *Synthetic Metals* 2009; 159: 1247-1254.
- [112] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaach, M. Delamar, P.C. Lacaze. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005; 581: 111-121
- [113] Michel Dupeux, «Aide-mémoire sciences des matériaux», éditions Dunod, Paris, 2004 (ISBN 978-2-10-005458-9), p. 212
- [114] Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Techniques de l'ingénieur, mars 2000.
- [115] G.A. DeQueiroz and D.F. Day; Antimicrobial activity and effectiveness of a combination of sodium hypochlorite and hydrogen peroxide in killing and removing *Pseudomonas aeruginosa* biofilms from surfaces; *Journal of Applied Microbiology* 103 (2007) 794–802 ISSN 1364-5072 doi:10.1111/j.1365-2672.2007.03299.
- [116] Malcolm D. Newson; Geomorphological concepts and tools for sustainable river ecosystem management *Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.*12: 365–379 (2002) DOI: 10.1002/aqc.532.
- [117] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems*, WileyNew York, (1986).
- [118] D. Devilliers et É. Mahé, *Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et Cinétiques*; (2003).