

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 MATIERE
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique :

Par :

ALI ZEGHLACHE Sarra

AGGOUNE Halima

Intitulé

**Utilisation de matériau composite
« polypyrrole/nanoparticules » comme inhibiteur
de corrosion pour l'acier inoxydable
A304 en milieu NaCl 3%**

Soutenu le 23 juin 2021, devant le jury composé de :

MOKRANI Cheikh

MC(A) Université de M'sila

Président

NESSARK Faiza

MC(B) Université de M'sila

Rapporteur

YOUSFI Samia

MA(A) Université de M'sila

Examinatrice

Année universitaire : 2020 /2021

Remerciement

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien que nous avons reçu de la part de nombreuses personnes. C'est avec un grand plaisir que nous tenant donc à remercier :

Tout d'abord nous voulons remercier Allah tout puissant de nous donner la force et la patience, de nous avoir les moyens et les personnes qui nous ont aidés dans la réalisation de notre travail malgré tous les conditions «avec Allah tous les obstacles s'ouverts rien ne s'arrête».

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers notre promoteur Dr. F. NESSARK, Maître de conférence à L'université Mohamed Boudiaf - M'sila, qui nous a formidablement encadré avec son aide, ses orientations, ses conseils, sa disponibilité et la confiance qu'il nous a apporté durant toute la période du travail. «On ne va jamais si loin que lorsqu'on ne sait pas avec qui l'on va».

Merci notre promoteur ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans vous. Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le président de jury Dr.C. MOKRANI et Mme. S. YOUSFI qui ont bien voulu faire partie de notre jury.

Enfin nous remercions tous les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

✚ A mes chers parents que Dieu les gardes.

✚ A mes chers frères et sœurs.

✚ A toute ma famille.

✚ A tous mes amis.

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

AGGOUNE Halima

Je dédie ce travail :

✚ A mes chers parents que Dieu les gardes.

✚ A mon marié.

✚ A mes chers frères et ma sœur.

✚ A toute ma famille.

✚ A tous mes amis.

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

ALI ZEGHLACHE Sarra

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. POLYPYRROLES	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Généralité sur le pyrrole	3
I.1.3. Structure chimique du polypyrrole	3
I.1.4. Solubilité de polypyrrole	4
I.1.5. Propriétés	4
I.1.6. Pouvoir protecteur de PPy	4
I.1.7. Méthode de synthèse du polypyrrole	5
I.1.7.1. Synthèse électrochimique	5
I.1.7.2. Synthèse chimique	5
I.1.8. Mécanisme de polymérisation du pyrrole	6
I.1.9. Applications	7
I.2. OXYDE DE ZINC	7
I.2.1. Historique	7
I.2.2. Définition	8
I.2.3. Propriétés de ZnO	9
I.2.3.1. Propriétés Structures	9
I.2.3.2. Propriétés chimique et catalytiques	10
I.2.3.3. Propriétés électriques	11
I.2.4. Application de ZnO	11

Sommaire

I.3. OXYDE DE TITANE	12
I.3.1. Historique	12
I.3.2. Définition	12
I.3.3. Propriétés de TiO ₂	13
I.3.3.1. Phase anatase	13
I.3.3.2. Phase rutile	14
I.3.3.1. Phase brookite	14
I.3.4. Application de TiO ₂	15
I.4. ACIER INOXYDABLES	16
I.4.1. Historique	16
I.4.2. Définition	17
I.4.3. Classes d'aciers inoxydables	17
I.4.3.1. Acier ferritique	17
I.4.3.2. Acier austénitique	17
I.4.3.3. Acier martensitique	18
I.4.4. Caractéristiques d'aciers inoxydables	18
I.4.4.1. Caractéristiques mécaniques et chimique	18
I.4.4.2. Caractéristiques électrochimiques	18
I.4.5. Conditions à réunir pour favoriser la résistance à la corrosion	19
I.4.6. Utilisation de l'acier inoxydable	19
I.4.6.1. Utilisation de l'acier inoxydable dans l'industrie agro-alimentaire	19
I.4.6.2. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical	20
I.4.7. Acier inoxydable 304	20
I.4.8. Utilisation pour l'acier inoxydable 304	20

Sommaire

CHAPITRE II :

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. PRODUITS CHIMIQUES	23
II.1.1. Solvants et électrolyte support	23
II.1.2. Réactifs utilisés	23
II.2. INSTRUMENTATION ET CELLULE DE MESURE UTILISEE	24
II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	25
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert	25
II.3.2. Voltampérométrie cyclique	25
II.3.2.1. Avantages de la voltampérométrie	27
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	27
II.3.3.1. Avantages de spectroscopie d'impédance électrochimique	29

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER A304

MODIFIE PAR MATERIAU COMPOSITE :

(PPy + ZnO) OU (PPy + TiO₂)

III.1. ETUDE PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	30
III.1.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A304	30
III.1.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A304	31
III.1.3. Electropolymérisation de pyrrole en présence de TiO ₂ sur l'acier A304	33

Sommaire

III.1.4. Analyse des films de polypyrrole non ou modifiés par l'incorporation ZnO ou TiO ₂ déposés sur l'acier A304	35
III.1.5. Effet de la teneur de ZnO ou TiO ₂ dans des films de polypyrrole déposés sur l'acier A304	36
III.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	37
CONCLUSION GENERALE	39
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	41

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères conjugués ou conducteurs ont émergé comme classe fortement prometteuse des matériaux pour des applications divers. Leurs propriétés physiques et chimiques les rendent particulièrement attrayants. Ce domaine de recherche très dynamique existe depuis environ 25 ans.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les poliacétylènes, les polypyrroles, les Polythiophènes, les polyanilines. Ils pourraient avoir des applications très intéressantes dans le domaine des composants électriques et électroniques (aéronautique, astronautique), puisqu'ils sont très légers [1, 2], ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électro-chromes [3, 4], matériaux enduisant antistatiques et anticorrosifs, sondes et batteries [5], Ces polymères sont obtenus par électro-synthèse, par voie chimique ou oxydative suivant les applications.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à utiliser un polymère organique conducteur, le polypyrrole pour la protection acier inoxydable 304 contre la corrosion. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance. Ce travail comporte trois chapitres.

L'objectif de ce travail porte sur l'électro-synthèse et la caractérisation électrochimique de matériaux composites organique-inorganiques à base de polymère organique conducteur (polypyrrole) dans lequel est incorporé des nanoparticules de semi-conducteur inorganique (ZnO ou TiO₂), par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme matériau d'électrode et comme moyen de protection contre la corrosion. Ce travail comporte trois chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous :

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les polypyrroles suivis de leur mécanisme d'électropolymérisation, ces propriétés électriques, leurs applications, et les propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane. Nous présentons un rappel sur les aciers inoxydables.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et techniques expérimentales et y sont décrit les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les différentes techniques utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre, est consacré à la caractérisation et à l'application de matériau composite (PPy/ZnO) ou (PPy/TiO₂) comme revêtement contre la corrosion de l'acier A304, en milieu de chlorure de sodium.

Ce travail se termine enfin par une conclusion générale, qui dresse un bilan des différents résultats obtenus au cours de ce travail

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. POLYPYRROLES

I.1.1. Historique

Si le premier polypyrrole (PPy) a été synthétisé en 1916 [6], par oxydation chimique du pyrrole, il a fallu attendre 1968 pour que Dall'Olio et coll [7] 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 8 S.cm^{-1} .

Depuis, ce polymère conducteur fut largement étudié du point de vue de ses propriétés physico-chimiques, électrochimiques, électriques ou même optiques.

I.1.2. Généralités sur le pyrrole

Le pyrrole (Py) est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire du pyrrole est $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, son énergie de résonance est de 24 Kcal/mol. Le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1834 par RUNGE [8, 9], purifié et analysé en 1857 par ANDERSON [9], puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, formant ainsi des oligomères, notamment en milieu acide [10].

I.1.3. Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole est parmi ces polymères conducteurs, il est largement utilisé en raison de sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse et sa conductivité relativement élevée. Il est constitué d'une alternance régulière de simples et doubles liaisons (figure I.1), sa conductivité dépend de la délocalisation des électrons le long du squelette et de son dopage par les ions métalliques.

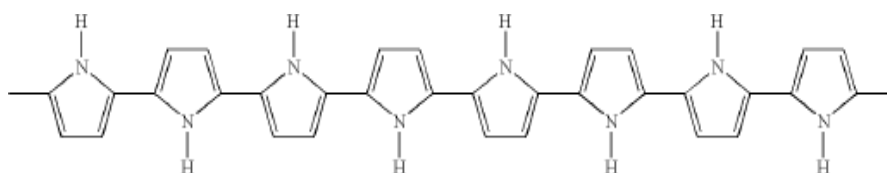


Figure I.1. Structure chimique du polypyrrole.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.4. Solubilité de polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [12, 13], la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel [14].

Toutefois, des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [15].

I.1.5. Propriétés

Le pyrrole manifeste des propriétés aromatiques importantes. Il possède à la fois un caractère basique (doublet sur l'azote) et acide (la mobilité de l'hydrogène), mais il se comporte comme une base très faible en perdant son aromaticité [16].

Tableau. I.1. Quelques propriétés du pyrrole [17].

Nom Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée(IUPAC)	Azole
Masse molaire	67.09 g/mol
P_{ka}	0.4 (PyH⁺/PyH) et 16.5 (PyH/Py⁻)
Température de la fusion	-23.4 °C
Température d'ébullition	129.7 à 131 °C
Solubilité	45 g.l⁻¹ (eau à 25°C), Soluble dans l'alcool, l'éther et les acides dilués.
Masse volumique	0.9698 g.cm⁻³ (20°C)

I.1.6. Pouvoir protecteur du PPy

Le PPy se caractérise par une remarquable stabilité à l'air (à l'état dopé), une résistance thermique et mécanique convenables, une grande simplicité de préparation et des propriétés électrochimique intéressantes. Ces qualités ont fait de PPy un modèle d'étude fondamentale, mais ont également suscité un intérêt croissant dans le domaine de la recherche industrielle.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En effet, depuis longtemps, de nombreux efforts ont été consacrés pour mettre au point des dispositifs mettant à profit la conductivité électrique du PPy, sa sensibilité aux gaz et aux ions, sa photoconductivité, et sa capacité à stocker des charges.

I.1.7. Méthode de Synthèse du polypyrrole

Le polypyrrole est un polymère aux propriétés physico-chimique intéressantes. Il est en particulier bon conducteur d'électricité. En revanche, ses propriétés, mécanique sont médiocres.

I.1.7.1. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique était la principale voie de polymérisation étudiée au départ, car elle permet l'obtention de films minces, mais conducteurs [18], ainsi qu'un bon contrôle des propriétés des films de PPy synthétisés.

Cependant, celui-ci ne peut être obtenu qu'à partir d'une surface conductrice (impossible à obtenir sur une surface non conductrice) où, toutes les électrodes ne peuvent pas être utilisées puisque dans le cas des métaux oxydables comme le zinc ou le cuivre, une compétition s'engage entre l'oxydation de l'électrode métallique et celle du pyrrole. Un des avantages de cette voie est la possibilité d'incorporer une grande variété de contreions à partir de l'électrolyte choisi.

Toutefois, même si les solvants organiques engendrent de meilleurs films qu'une polymérisation en milieu aqueux, le prix et l'impact environnement s'avèrent être régulièrement des freins à leurs utilisations.

I.1.7.2. Synthèse chimique

Aujourd'hui, la voie chimique, plus simple à mettre en œuvre et surtout plus économique, est la voie la plus couramment relevée dans la littérature. C'est également la voie que nous emploierons au cours de nos recherches pour ces mêmes raisons.

Cependant, elle ne permet pas d'obtenir un film dû à la faible cohésion présente entre les chaînes de PPy, mais conduit uniquement à un polymère sous forme de poudre, de dispersions colloïdales ou de dépôts sur différents substrats (même isolants), Nous désirons ainsi utiliser les propriétés mécaniques des nano-fibre de cellulose tempo-oxydée (TOCN) comme renfort et les combiner aux excellentes propriétés physico-chimiques de ce polymère.

La polymérisation du pyrrole se fait en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol...), en y incorporant un agent oxydant (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , CuCl_2) [19].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'oxydant est essentiel pour initier la réaction de polymérisation qui va permettre aux monomères de pyrrole de se lier par la position α , comme indiqué précédemment. Le polymère se retrouve alors sous forme dopée, dû à la présence d'un anion issu de l'agent oxydant. En jouant sur le type d'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le dopant, le solvant, le temps de réaction ou encore la température, il est possible d'améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) [20].

I.1.8. Mécanisme de polymérisation du pyrrole

Quel que soit le moyen utilisé pour produire du PPy, la polymérisation procède en trois étapes récurrentes suivant le mécanisme (figure I.2) proposé par Diaz et coll [21]. Qui est le plus couramment cité dans la littérature.

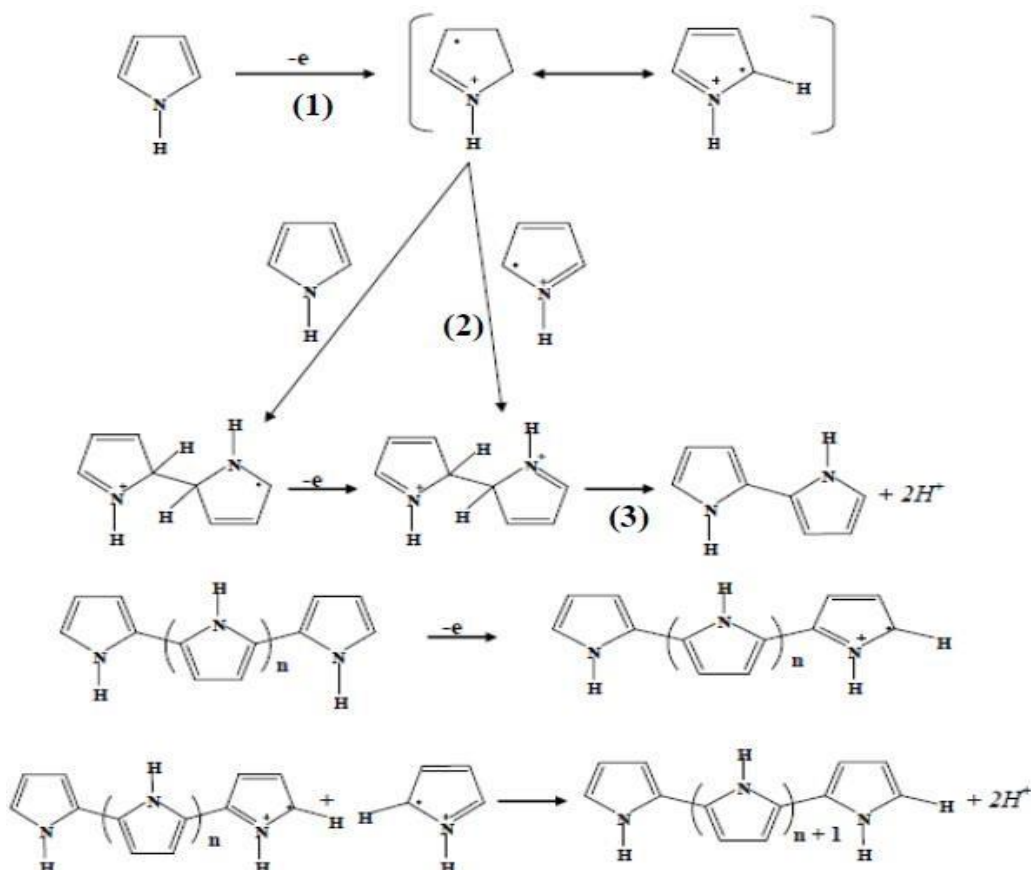


Figure I.2. Mécanisme de polymérisation de pyrrole.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La première étape consiste à former des radicaux cations par oxydation du pyrrole (suite à un transfert électronique entre une électrode et le monomère (électrochimie) ou par un oxydant chimique). Lors de la seconde étape (cinétiquement déterminante) deux radicaux cations s'associent (couplage oxydant) pour former un dimère qui subit au cours de la troisième étape une ré-aromatation par départ de deux protons. Ensuite le dimère, puis le trimère (dont les potentiels d'oxydation sont inférieurs à celui du monomère) s'oxydent pour se coupler avec un radical cation. Ainsi la chaîne s'allonge pour former un polymère qui précipite à la surface de l'anode (voie électrochimique) ou en solution (voie chimique).

La polymérisation du pyrrole s'accompagne d'une acidification du milieu électrolytique au voisinage de l'électrode.

Le polypyrrole est toujours obtenu à l'état dopé (sous forme oxydé) car son potentiel d'oxydation est inférieur à celui du pyrrole. Le dopant, qui assure la neutralité électrique, est un anion qui provient de l'électrolyte support si le PPy est obtenu par électro-polymérisation ou de l'oxydant chimique (polymérisation chimique).

I.1.9. Applications

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : membrane échangeuse d'ion [22], capteur [23], batterie rechargeable, dispositif électroluminescent ou électro-chromique [24], et dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), [25] se révèle très prometteuse.

I.2. OXYDE DE ZINC

I.2.1. Historique

La recherche sur ZnO a commencé graduellement dans les années 30 par l'étude de ses paramètres de maille en 1935 par Bunn [26], l'étude détaillée des propriétés des optiques survient en 1954 par Mollwo [27] et, en 1966, Damen et al. rapportent une étude sur ses propriétés vibrationnelles mises en évidence à l'aide de la diffusion Raman [28].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), l'étude du ZnO a été reprise dans les années 70 [29, 30], avant d'être délaissée par la microélectronique au milieu des années 80, en partie à cause de l'impossibilité de réaliser un dopage simultané de type n et p sur le ZnO qui est une condition indispensable pour les applications de ce matériau dans l'optoélectronique. L'apparition de structures à dimensionnalité réduite telle que les puits quantiques qui étaient exclusivement basés sur les systèmes de type III-V : GaAs/ Al_{1-y}Ga_yAs. Pendant cette période, la recherche sur le ZnO était plus accentuée sur le matériau massif couvrant différents thèmes comme la croissance, le dopage, le transport, les centres profonds, la structure de bande, les excitons, les polaritons en volume et en surface et la luminescence [31, 32].

I.2.2. Définition

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (figure I.3). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle.

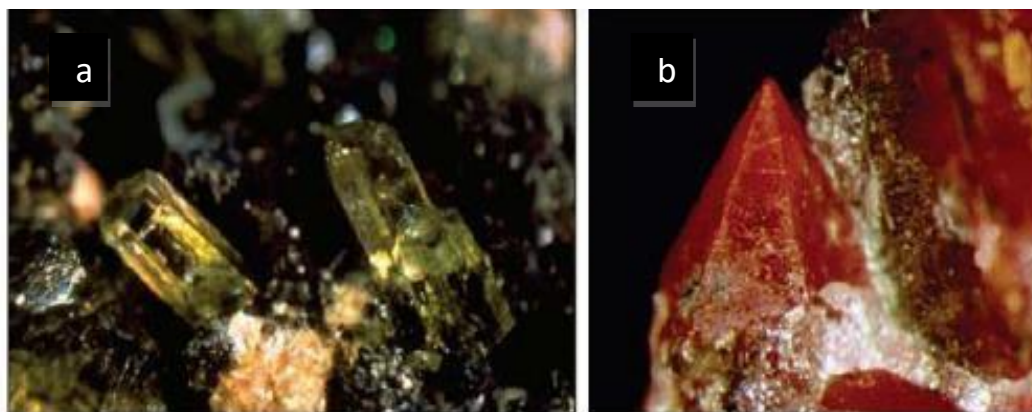


Figure I.3. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b)

En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain [33, 34].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Figure I.4. Poudre d'oxyde de zinc.

I.2.3. Propriétés de ZnO

I.2.3.1. Propriétés structures

La figure I.5 est une simple représentation de la cellule unitaire ; chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å 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 [35].

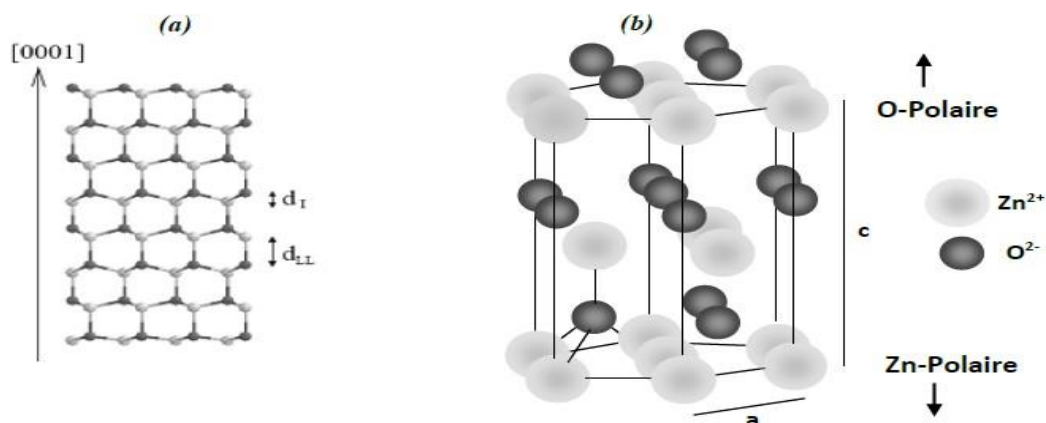


Figure I.5. Représentation Schématique de (a) l'alternance des plans d'ions suivant l'axe c
Et(b) des axes et surfaces polaires de ZnO dans la phase wurtzite [38].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

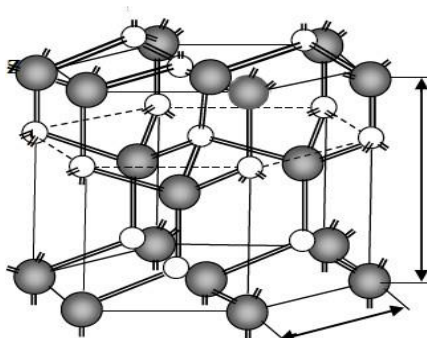


Figure I.6. Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, 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 [36], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible dans certaines conditions, des atomes de du 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 solide [37].

Tableau I.2. Caractéristique cristallographique de ZnO [35].

a (Å)	c (Å)	c/a	(g/cm³)
3,24982	5,20661	1,602	5,675

I.2.3.2. Propriétés chimiques et catalytiques

Le ZnO est considéré comme un excellent catalyseur pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation, la déshydrogénation et la désulfuration, due au degré de perfection de son réseau cristallin, et à ces propriétés conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [39]. Donc, son efficacité dépend essentiellement de son mode de préparation.

Il a été rapporté que l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau a été utilisé comme catalyseur dans l'oxydation de l'oxygène en ozone et de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [40, 41], l'oxydation des phénols [42], ou encore pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [43].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc de type wurtzite est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap est caractérisée par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande d'induction (vide). Le passage d'électron de la bande de valence à la bande d'induction est possible et assure une conductivité électrique. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence d'atome de zinc interstitiels. Afin d'améliorer la conductivité des couches de ZnO, il est possible de les doper. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels [44, 45].

I.2.4. Application de ZnO

Le ZnO est actuellement utilisé de plusieurs 100.000 tonnes par an. Par la suite, nous présentons quelques-unes des applications actuelles et émergentes [46]. L'oxyde de zinc est utilisé en poudre ou en couche mince [47], dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

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 [48]. 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 [49]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3. OXYDE DE TITANE

I.3.1. Historique

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817), Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite) de formule Fe^{+2}/TiO_3 . Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble.

C'était le premier dioxyde de titane impur [50]. En 1910, M.A. Hunter met au point une méthode de production du TiO_2 pure, mais c'est seulement en 1916 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures.

En 1929, la notion de photo-activité liée au TiO_2 est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au rayon de soleil. Le premier rapport scientifique sur la photo-activité du TiO_2 a été publié en 1932. Il a été rapporté que le NH_3 et les sels d'ammonium étaient photo-oxydés en nitrites lorsqu'ils étaient exposés au soleil en présence de TiO_2 , même si les résultats étaient discutables.

Le rapport fiable sur l'activité photo catalytique du TiO_2 a été publié pour la première fois en 1938 sur la photo blanchiment des colorants, appelé photo sensibilisateur. Il a été signalé que l'absorption UV produisait des espèces d'oxygène actif sur les surfaces de TiO_2 , provoquant une photo blanchiment des colorants [51].

En 1972, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV a marqué l'avancée des recherches fondamentales sur le TiO_2 [52]. Le TiO_2 a ainsi commencé à susciter de l'intérêt dans le domaine de l'énergie.

I.3.2. Définition

Le dioxyde de titane (TiO_2) est une substance d'un blanc éclatant, utilisé principalement comme colorant intense dans une large gamme de produits courants. Il possède également plusieurs qualités moins connues qui font de lui un ingrédient extrêmement utile et important dans notre lutte contre le changement climatique et la prévention du cancer de la peau.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Figure I.7. Poudre d'oxyde de titane.

I.3.3. Propriétés de TiO₂

I.3.3.1. Phase anatase

L'anatase possède une structure cristalline de symétrie tétragonale (figure I.8). Les paramètres de maille sont respectivement. C'est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,2 eV [53, 54]. La figure I.9 montre que les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques, tandis que les ions O²⁻ forment un empilement cubique compact déformé. Cette structure métastable est formée à une température plus basse que la brookite et le rutile.

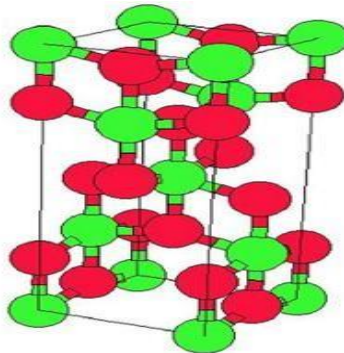


Figure I.8. Structure de la phase anatase : O en rouge et Ti en vert [55].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.3.2. Phase rutile

La phase rutile, dont la structure est montrée sur (figure I.9), admet une symétrie tétragonale. Les cations Ti^{+4} occupent la moitié des sites octaédriques et les ions O^{2-} forment un hexagonal compact déformé, avec une longueur moyenne des liaisons Ti-O [53, 54]. C'est la phase la plus dense du dioxyde de titane et la plus stable, aux températures et pressions élevées [56], c'est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3.0 eV [55].

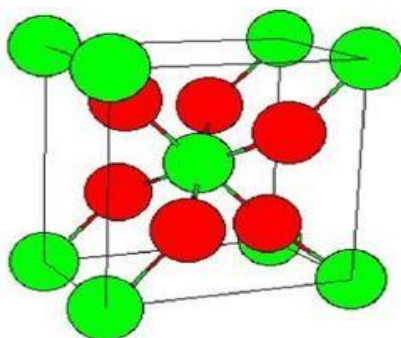


Figure I.9. Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert [55].

I.3.3.3. Phase brookite

La brookite a une structure cristalline avec une symétrie orthorhombique, décrite par le groupe spatial Pbc_a. Cette structure, présentée sur (figure I.10), est plus complexe que les deux autres phases, plus abondantes (anatase et rutile).

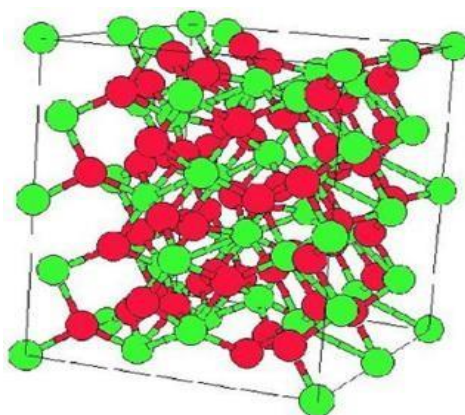


Figure I.10. Structure de la phase brookite : O en rouge et Ti en vert [55].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

C'est une phase intermédiaire de la transformation de l'anatase vers le rutile [57], elle est également métastable [58, 59].

Tableau I.3. Caractéristiques structurales du dioxyde de titane [60].

	Anatase	Rutile	Brookite
Groupe spatial	I41/amd	P42/ mnm	Pbca
Molécule/cellule	4	2	8
Densité (g/cm^3)	3,79	4,13	3,99
Longueur de la liaison Ti-O (Å)	1,937 1,965	1,949 1,980	1,87 ~ 2,04
Angle de liaison Ti-O	77,7° 92,6°	81,2° 90°	77° ~ 105°

I.3.4. Applications de TiO₂

L'utilisation industrielle première du TiO₂ fût la coloration blanche, de peintures dans un premier temps, puis d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments. Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV, Cette propriété motive son utilisation actuelle comme catalyseur pour l'industrie chimique [61]. De par son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires ainsi que dans de nombreux films développés pour des dispositifs optiques [62].

Le TiO₂ est utilisé aussi pour la détection des gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant. Il permet ainsi de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [63].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4. ACIERS INOXYDABLES

I.4.1. Historique

Dans les années 1890, l'Allemand Hans Goldschmidt développa et breveta un procédé appelé la thermite qui permettait d'obtenir du fer sans carbone. Entre 1904 et 1911, divers chercheurs, notamment le Français Léon Guillet, mirent aux points différents alliages que l'on pourrait aujourd'hui considérer comme inoxydables. En 1911, l'Allemand Philip Monnartz mettait en évidence l'influence du taux en chrome des alliages et leur résistance à la corrosion.

Enfin, en 1913, l'Anglais Harry Brearley des laboratoires Brown-Firth, en travaillant sur l'érosion dans les canons d'armes à feu, développa, dans la ville de Sheffield en Angleterre, un acier appelé rustless « sans rouille » et qui sera ensuite renommé stainless (« sans tache », ou « pur ») qui sera officiellement le premier acier à porter le nom d'« inoxydable » ; Brearley entra dans l'histoire comme leur inventeur. Il s'agissait alors d'un acier inoxydable martensitique (0,24% en carbone et 12,8% en chrome) [64].

Les aciers inoxydables sont nés au début du 20^e siècle, Leur résistance à la corrosion est due à une teneur en chrome d'au moins 12%. Ces aciers permettent de répondre aux problèmes de corrosion sévère (industrie chimique, eau de mer...) ainsi qu'à la corrosion douce lorsque toute contamination est interdite (industrie agroalimentaire, pharmacie, industrie nucléaire...). Ils permettent aussi de résoudre les problèmes d'aspect de surface en milieu atmosphérique (bâtiment, mobilier...) [65].

A la fin du 19^e siècle Brustlein et Boussingault ont, chacun de leur côté, mis en évidence le rôle du chrome sur la résistance à l'oxydation des alliages ferreux [Colombie, 1991]. Au tout début du 20^e siècle, Goldschmidt développe les premières nuances d'aciers inoxydables à bas carbone [Castro 1990].

Les grandes familles d'aciers inoxydables se développent progressivement, dès 1909, les principales nuances de base d'aciers martensitiques, ferritiques et austénitiques connues actuellement sont élaborées. Il faudra attendre 1931 pour voir apparaître les premières nuances d'aciers austéno-ferritiques [64].

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.2. Définition

Les aciers inoxydables concernent un ensemble d'alliages ferreux résistant à un grand nombre de milieu corrosifs [65, 66]. L'élément principale dans la constitution d'un acier inoxydable est le chrome, à teneur suffisante, variable selon le cas, mais toujours supérieur à 12 % [66, 67]. La présence du chrome permet la formation en surface d'un film de passivation conférant à l'alliage son caractère d'inoxidabilité.

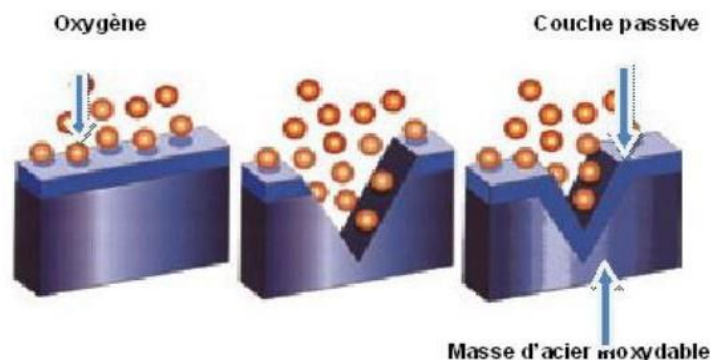


Figure I.11. Schéma représentatif d'un acier inoxydable.

I.4.3. Classes d'aciers inoxydables

I.4.3.1. Acier ferritique

Ont une teneur en chrome est comprise entre 11 et 29 % et ne contiennent pas de nickel. Ils ne prennent pas la trempe, leur structure cristalline est la même que celle du fer à température ambiante et possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07 % de carbone).

I.4.3.2. Acier austénitique

Au chrome-nickel ont une structure cubique à faces centrées à température ambiante. Ils sont très résistants à la corrosion grâce à la présence du chrome et aussi très ductiles. Cette structure est amagnétique et peut être conservée à température ambiante grâce à des éléments d'alliage appropriés dont le plus connu est le nickel.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.3.3. Acier martensitique

Peuvent prendre la trempe et sont susceptibles de donner des caractéristiques mécaniques variées suivant la teneur en carbone et le traitement thermique (trempe, revenu, recuit). Toutefois, il faut noter que l'accroissement de caractéristiques par la trempe et le revenu est inévitablement associé à une augmentation de la sensibilité à la corrosion (supérieure à celles des aciers ferritiques et austénitiques).

I.4.4. Caractéristiques d'aciers inoxydables

I.4.4.1. Caractéristiques mécaniques et chimiques

Par rapport à leurs possibles substituts, les aciers inoxydables restent difficilement remplaçables au regard de leurs caractéristiques mécaniques élevées : résistance aux efforts, dureté et résistance aux chocs. Aucun des autres matériaux énumérés plus haut ne cumule toutes ces propriétés.

Les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif.

- L'action des solutions aqueuses est telle que la corrosion électrochimique prend le pas sur la corrosion chimique directe ; la bonne tenue du matériau dépend des potentiels électrochimiques en surface et de leur répartition.
- Les aciers inoxydables se comportent de manière active lorsqu'ils viennent d'être usinés, découpés ou polis et de manière passive lorsque les attaques extérieures ont permis de former le film qui les protège.
- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée [68].

I.4.4.2. Caractéristiques électrochimique

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion permet d'apprécier l'état métastable (thermodynamiquement éloigné d'un état d'équilibre) qui s'établit entre l'acier et la solution [69]. Ce potentiel, dépendant de sa réparation à travers le film passif et la double couche électrochimique, permet de sonder d'éventuelles modifications de leurs caractéristiques en fonction du taux d'écrouissage.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.5. Conditions à réunir pour favoriser la résistance à la corrosion

Les facteurs favorables à la lutte contre la corrosion sont également applicables aux aciers inoxydables les surfaces doivent être décapées pour éliminer tous les oxydes résultant du travail à chaud : laminage, forgeage, traitements thermiques, assemblages par soudure, etc. ne traiter thermiquement que des pièces propres et sèches, sans traces de graisses, de résidus de produits dégraissants, et surtout sans particules ferreuses.

Le nettoyage à l'acide nitrique avant traitement est généralement une excellente solution, supprimer les tensions résiduelles résultant d'un écrouissage à froid, en particulier celles qui résultent de l'emboutissage ; éviter, lors de la conception des pièces, de créer des zones difficiles à nettoyer ; éviter tous les contacts non indispensables entre les pièces d'acier inoxydables et les autres matériaux, métalliques ou non. Utiliser des outils (brosse, piquettes, marteaux, disques de meule, etc.), [70], n'ayant servi que sur ce type d'acier ; protéger des projections et des poussières métalliques provenant de la mise en œuvre, à proximité, d'aciers non inoxydables. Favoriser le travail en atelier blanc ; Plus encore pour les aciers inoxydables que pour les autres métaux, l'état de surface doit être particulièrement soigné car il conditionne l'établissement d'un film passivant.

I.4.6. Utilisation de l'acier inoxydable

I.4.6.1. Utilisation de l'acier inoxydable dans l'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 [71]. 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.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.6.2. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical

L'utilisation d'acier inoxydable austénitique est donc restreinte à la fabrication d'implants non permanents ou de matériel à usage unique (aiguilles, scalpels). L'acier inoxydable présente néanmoins une excellente tenue mécanique (résistance à l'usure due aux frottements, ductilité et élasticité). De plus, sa résistance aux forces de traction et de rotation et son usinabilité en font un matériau de choix pour la conception d'implants orthopédiques (vis, broches), pour la chirurgie osseuse et pour la fabrication d'outillages chirurgicaux (fraises, mèches). Pour prévenir le phénomène de corrosion et améliorer la biocompatibilité, l'acier inoxydable est parfois recouvert d'un mince film d'or ou traité par un procédé de nitruration. Tout comme dans le cas des industries agro-alimentaires et malgré les procédures drastiques de stérilisation et de désinfection (matériau, patient, personnel et salles d'opération), les implants et outils chirurgicaux peuvent être colonisés par des microorganismes lors de l'intervention proprement dite ou dans les jours suivants [72].

Les conséquences peuvent être graves pour la santé du patient (inflammations, septicémies, dysfonctionnements de la prothèse) et nécessitent dans la majorité des cas un retrait de l'implant et un traitement antibiotique ou antifongique [73].

I.4.7. Acier inoxydable 304

L'acier inoxydable A 304 est la forme la plus courante d'acier inox utilisée autour du monde, due en grande partie à son excellente résistance à la corrosion et sa qualité. Il contient entre 16 et 24 pourcent de nickel, ainsi que de petites quantités de carbone et manganèse.

I.4.8. Utilisation pour l'Acier inoxydable 304

- Réservoirs de stockage.
- Fixations et quincaillerie de finition (vis, écrous, boulons, plaques, poignées).
- Ports et casseroles.
- Eviers et pièces d'évier résidentiels.
- Quincaillerie architecturale / décorative intérieure (panneaux, sculptures, appliques).

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.4. Composition chimique de l'acier A304.

<i>EURONORM EN 10088-1</i>		<i>AISI</i>	<i>AFNOR NFA 35573/574</i>	<i>Valeur représentée en % de masse</i>		
<i>Numérique</i>	<i>Symbolique</i>	<i>Américaine</i>	<i>Française</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>
14 301	X5CrNi18 10	304	Z7CN 18 09	17-19,5	-	8 - 10,5

CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est divisé en deux parties la premier est consacré à la présentation de les produits chimiques (solvants et réactifs), et la description de la nature des électrodes et la cellule utilisée au cours de ce travail dans la deuxième partie nous présentons les méthodes et les techniques électrochimiques utilisées pour étudier la protection de l'acier 304 par le film de polypyrrole, non ou modifié par incorporation électrochimique de l'oxyde de zinc (ZnO) ou de oxyde de titane (TiO₂).

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

II.1.1. Solvants et électrolyte support

Les solvants utilisés en milieu aqueux (l'eau distillée) sont : CH₃CN et NaCl 3%. L'électrolyte support est LiClO₄ en milieu organique ; Ces solvants et électrolyte sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

II.1.2. Réactifs utilisés

Le monomère utilisée est le pyrrole (Py) (C₄H₅N) ; l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de titane (TiO₂) ; les deux oxydes sous forme de poudre qui sont comme semi-conducteur dopants. Leurs structures moléculaires sont représentées ci-dessous dans la figure II.12

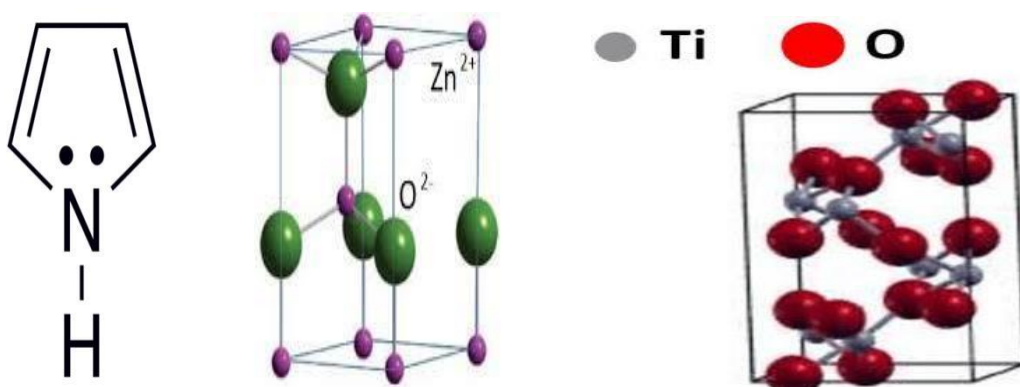


Figure II.12. Structure chimique : a) pyrrole (Py), b) l'oxyde de zinc (ZnO),
c) l'oxyde de titane (TiO₂).

CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2. INSTRUMENTATION ET CELLULE DE MESURE UTILISEE

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.13).

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 plaque de platine de 0.12 cm^2 .
- L'électrode de travail est un disque d'acier (A304) ($\phi = 3 \text{ mm}$), modifiée par un film de PPy dans lequel sont incorporer des nanoparticules de ZnO ou TiO_2 .

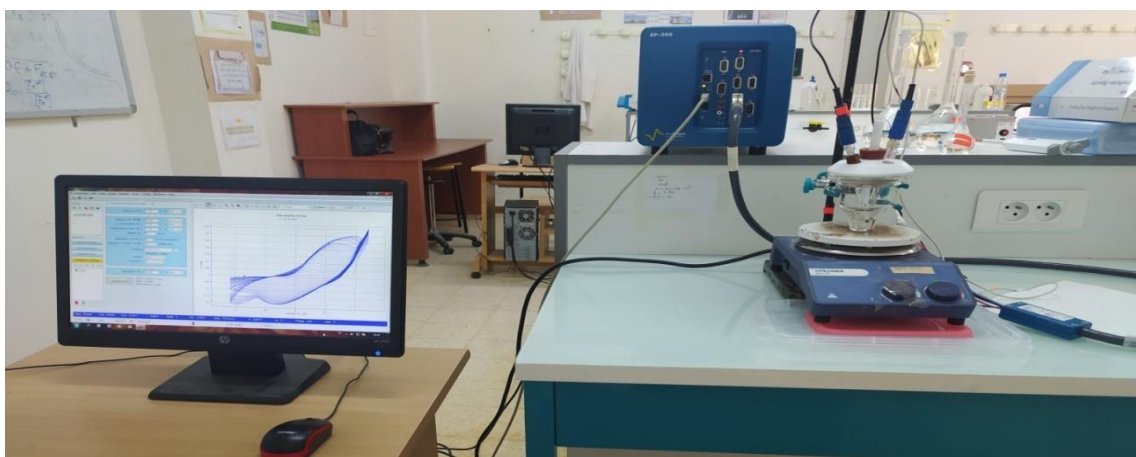


Figure II.13. Illustration schématique de dispositif expérimental, Utilisé pour les mesures VC et SIE.

L'électrode de l'acier A304 est polis mécaniquement au papier abrasif SiC de granulométries successives : 2500, 3000 et 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.

CHAPITRE II :

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.5. Composition chimique de l'acier inoxydable 304 (% massique).

Elément	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	Co
%massique	70,59	0,049	0,42	1,9	0,024	0,025	18,1	0,35	0,35	8,06	0,05

II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps [74]. L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

Le temps d'immersion des électrodes dans l'électrolyte est fixé à 1 heures, temps très suffisant pour atteindre l'état stationnaire à l'équilibre.

II.3.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode utilisée pour la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule électrochimique. Elle permet d'imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence une variation de potentiel $E(t)$ et d'enregistrer l'évolution de l'intensité du courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. C'est la technique la plus utilisée en électrochimie parce qu'elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. Elle permet également d'obtenir la réponse d'espèces redox en solution ou immobilisées sur la surface de l'électrode de travail.

Le voltamètre cyclique est basé sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} imposées par l'expérimentateur. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltamogramme.

CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures sont réalisées en effectuant des balayages linéaires de potentiels autour d'une position donnée et toutes apparitions et/ou disparitions de réactions électrochimiques (oxydation et/ou réduction) sont notées. Certains paramètres tels que la vitesse de balayage peuvent rendre compte de la réversibilité de certaines réactions, c'est-à-dire qu'un pic de courant apparaît dès lors qu'un analyte peut être réduit dans la gamme de potentiel étudiée (figure II.14). Le courant augmente lorsque la valeur du potentiel d'oxydation de la substance à analyser est atteinte, puis diminue à mesure que la concentration de l'analyte baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé et dès que la valeur de potentiel permettant de réduire le produit formé dans la première réaction d'oxydation est atteinte, un pic de courant de polarité inversée apparaît.

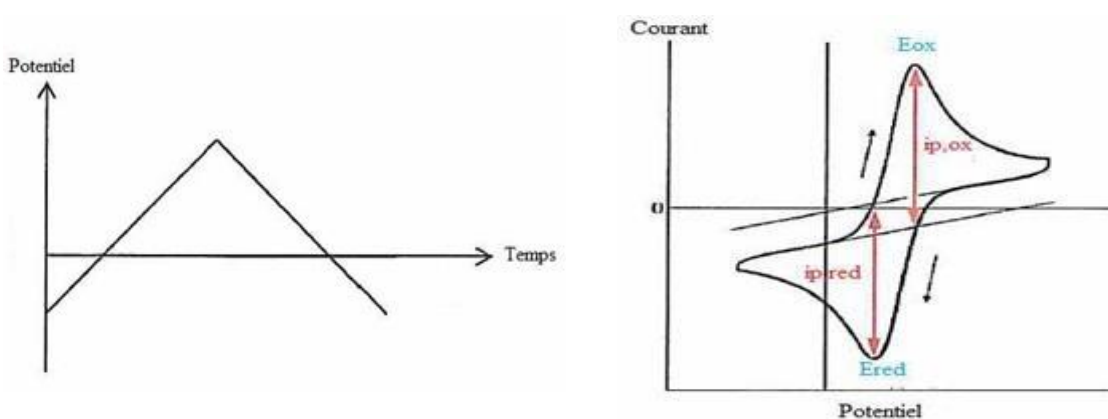


Figure II.14. (a) Forme du potentiel imposé par voltamètre cyclique $E = f(t)$;
(b) Voltamo-gramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution

Le courant dans le circuit correspond au transfert électronique permettant la réduction d'ions métalliques à la surface de l'électrode et est principalement la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution équation (II.1) :

Le courant capacitif I_c lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique I_f associé aux processus d'oxydo-réduction.

$$I = I_c + I_f \quad (II.1)$$

CHAPITRE II :

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le courant faradique est le composant principal et peut avoir différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. Selon la forme de sa dépendance par rapport à la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration de l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant.

Le courant capacitif quant à lui dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse de variation du potentiel en fonction du temps et de la composition du milieu, mais pas de la concentration de l'espèce.

II.3.2.1. Avantages de la voltampérométrie

- Méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Elle est également utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à la surface de l'électrode.
- La rapidité des mesures.
- simplicité de mise en œuvre.

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de base de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'analyse de la réponse d'une interface métal/électrolyte à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence, autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire courant-tension du système électrochimique. L'excitation du système par un signal de faible amplitude permet de réaliser la mesure dans des conditions quasi-linéaires et donc de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes.

Le choix du type de régulation (potentio-statique ou galvano-statique) au point de polarisation retenu pour la mesure de l'impédance est déterminé par la forme de la courbe courant-tension. Si l'on considère le signal perturbateur en notation complexe sous la forme suivante présentée dans l'équation (II.2) :

$$\mathbf{X}(t) = |\mathbf{X}| \exp(j\omega t) \quad (\text{II.2})$$

CHAPITRE II :

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

où $|X|$ est l'amplitude du signal, ω la pulsation liée à la fréquence de modulation f par $\omega = 2\pi f$, alors la réponse à cette perturbation aura la même forme mais sera déphasé d'un angle φ équation (II.3) :

$$Y(t) = |Y| \exp[j(\omega t + \varphi)] \quad (\text{II.3})$$

Dans un système linéaire, il existe une relation linéaire entre le signal de sortie (Y) et le signal d'entrée (X). Cette relation appelée fonction de transfert est de la forme suivante équation (II.4) :

$$Z(\omega) = Y(\omega)/X(\omega) = |Z(\omega) \exp(j\varphi)| \quad (\text{II.4})$$

où $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ sont les transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes et $|Z(\omega)|$ est le module de la fonction de transfert.

Dans le cas où la $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ sont respectivement un courant électrique et une tension, alors la fonction de transfert $Z(\omega)$ est une impédance qui peut être représentée soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$) soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re}[Z], \text{Im}[Z]$) comme le montre l'équation (II.5) :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\varphi) = \text{Re}[Z(\omega)] + j \text{Im}[Z(\omega)] \quad (\text{II.5})$$

Où la partie réelle $\text{Re}[Z(\omega)] = |Z| \cos \varphi$ et la partie imaginaire $\text{Im}[Z(\omega)] = |Z| \sin \varphi$.

La spectroscopie d'impédance électrochimique peut mettre en évidence les différentes étapes élémentaires d'un processus électrochimique sur la base de leur constante de temps.

Le transfert de charges est une réaction rapide qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de double couche (C_d). La réponse du couple R_t - C_d apparaît, en général, aux fréquences élevées (quelques kHz). Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou l'adsorption se manifestent dans le domaine des fréquences plus basses.

CHAPITRE II :

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les résultats obtenus grâce à cette méthode peuvent être représentés sous la forme de diagrammes de Nyquist ou de Bode. La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de $Z(|\omega|)$ en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part et le déphasage (φ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part. La représentation de Nyquist se fait dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement Re et $-Im$. Il s'agit d'une représentation paramétrique en fréquence dans laquelle il est important de noter quelques valeurs de fréquences.

II.3.3.1. Avantage de spectroscopie d'impédance électrochimique

- Méthode non destructive qui permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps, d'identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques.
- Méthode qui donne accès à diverses informations sur la pile.
- Méthode utilisable pendant que la pile fournit un courant électrique.
- Méthode révélatrice sur l'état de la pile.
- Méthode la plus utilisée

CHAPITRE III :

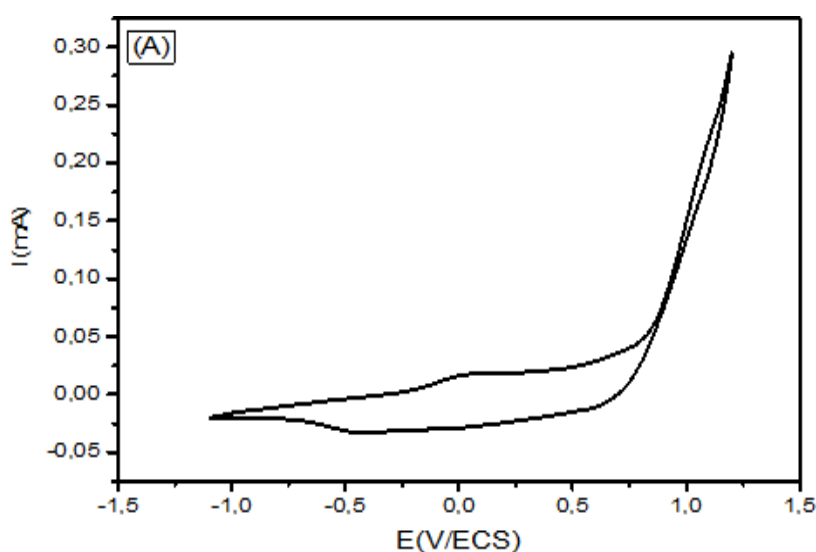
ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

III.1. ETUDE PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

III.1.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A304

La figure III.15A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de Py 5.10⁻² M sur une électrode de l'acier A304 ($\phi = 2$ mm), enregistré sur 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 + 0,046 V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PPy. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,398 V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A304.

La figure III.15B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (30 cycles) du même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à + 0,232 V/ECS correspondant à l'oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,267 V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. L'augmentation de courant de pic d'oxydation et de pic de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.



CHAPITRE III :
ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER
A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE :
(PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

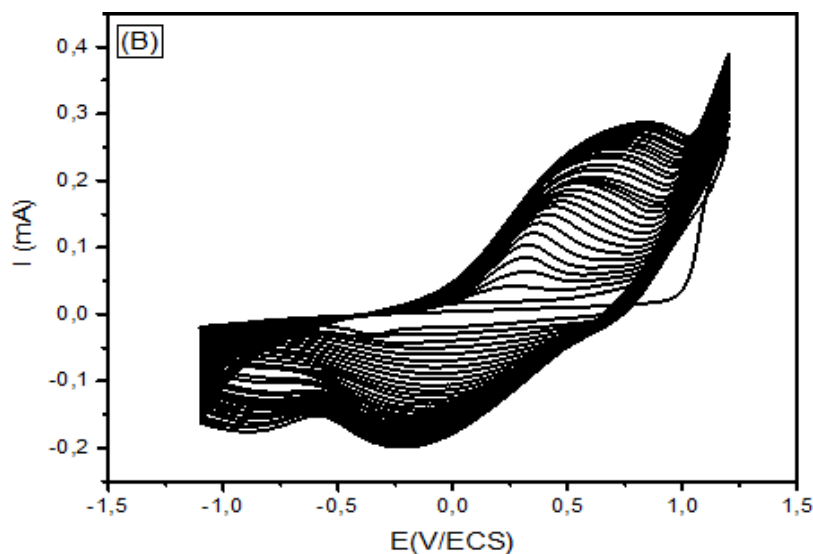


Figure III.15. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant le pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M, obtenus sur une électrode de l'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre $-1,1$ et $+1,2$ V/ECS à 50 mV/s ; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

III.1.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A304.

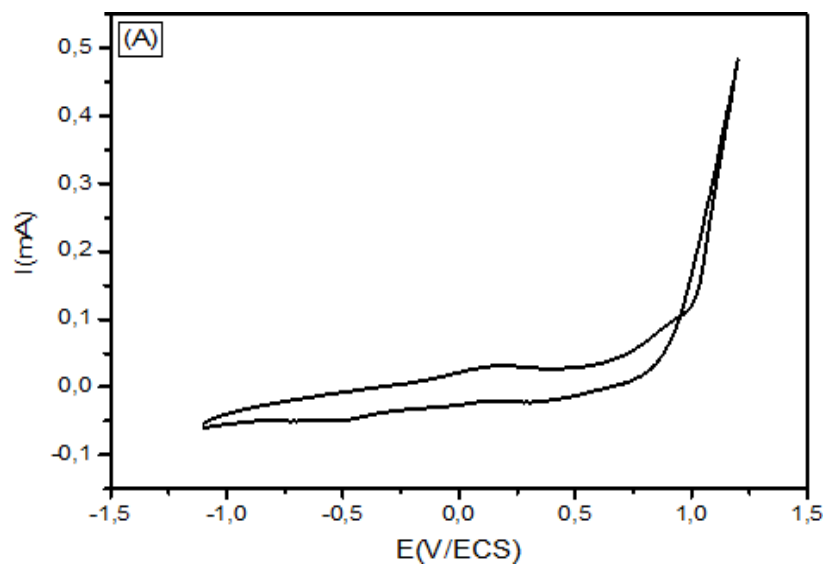
La figure III.16A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, contenant de Py $5 \cdot 10^{-2}$ M et d'oxyde de zinc 10^{-4} M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A304 ($\phi = 2$ mm), enregistré sur une 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, deux pics anodiques qui apparaissent à $+0,191$ et $+0,897$ V/ECS correspondant à la première et à la deuxième oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PPy. Au balayage de potentiel négatif, on remarque un pic cathodique à $-0,465$ V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A304.

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

Les voltampérogrammes cycliques (30 cycles) représentés sur la figure III.16B sont relatifs au même monomère en présence de ZnO 10⁻⁴ M. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à + 0,281 et + 0,912 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,512 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.



CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

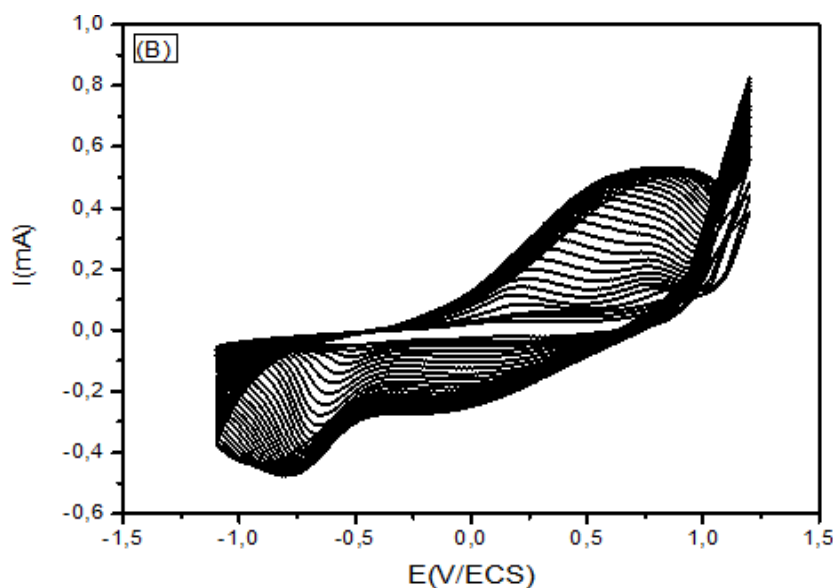


Figure III.16. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant de pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M et de ZnO 10^{-4} M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre $-1,1$ et $+1,2$ V/ECS à 50 mV/s : (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

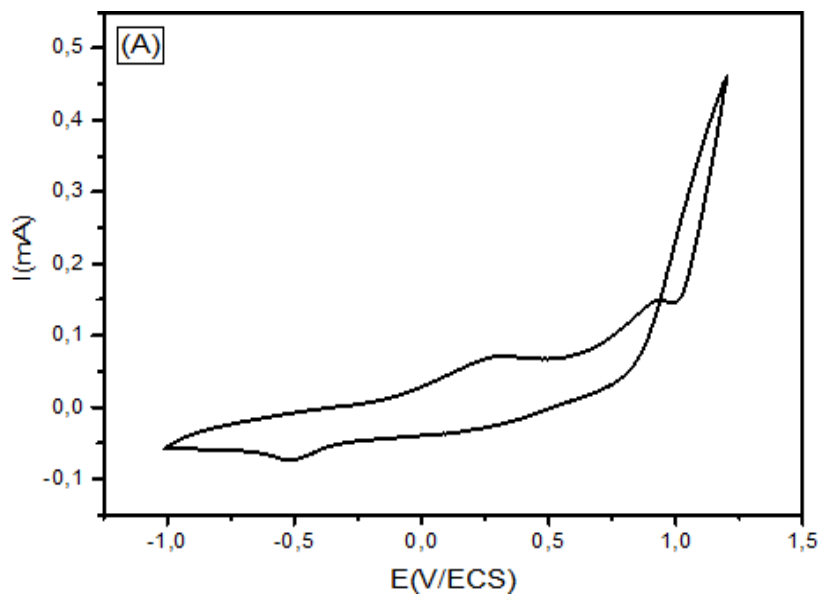
III.1.3. Electropolymérisation de pyrrole en présence de TiO_2 sur l'acier A304.

La figure III.17A 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 dioxyde de titane TiO_2 10^{-4} M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A304 ($\phi = 2$ mm), enregistré sur 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, deux pics anodiques qui apparaissent à $+0,285$ et $+0,905$ V/ECS correspondant à la première et à la deuxième oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PPy. Au balayage de potentiel négatif, on remarque un pic cathodique à $-0,499$ V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A304.

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

Les voltampérogrammes cycliques (30 cycles) représentés sur la figure III.17B sont relatifs au même monomère présence de TiO₂ 10⁻⁴M. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à + 0,346 et + 0,906 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,537 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.



CHAPITRE III :
ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER
A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE :
(PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

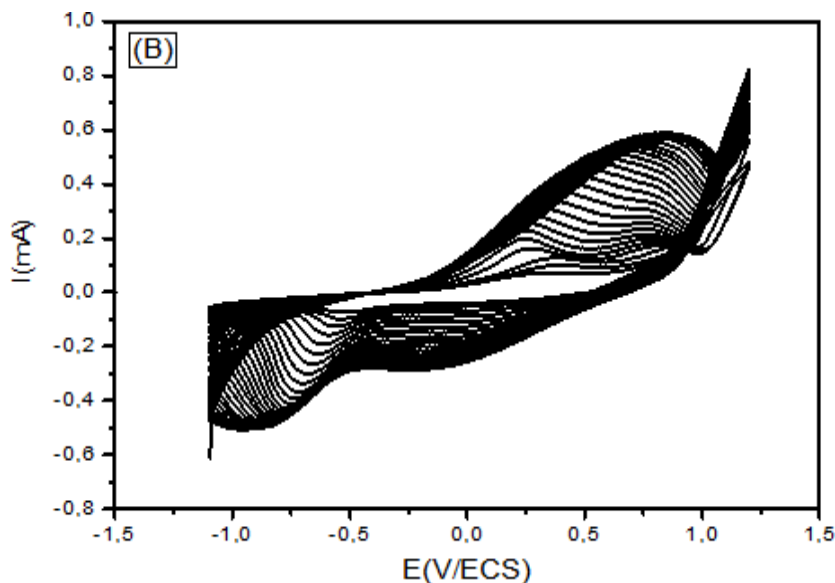


Figure.III.17. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M contenant de Py 5.10⁻² M et de TiO₂ 10⁻⁴ M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre - 1,1 et + 1,2 V/ECS à 50 mV/s : (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

III.1.4. Analyse des films de polypyrrole non ou modifiés par l'incorporation de ZnO ou de TiO₂ déposés sur l'acier A304.

La figure III.18 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées PPy/A304, (PPy + ZnO)/A304 et (PPy + TiO₂)/A304, analysés dans une solution de CH₃CN/LiClO₄10⁻¹ M, exempte de monomère et de ZnO ou de TiO₂, enregistré entre - 0,6 et + 0,9V/ECS à 25 mV/s. Ces électrodes modifiées ont été obtenus à partir d'une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de pyrrole à une concentration de 5 10⁻² M, et de ZnO 10⁻⁴ M ou de TiO₂ 10⁻⁴ M. Les films sont obtenus par balayage successif de potentiel sur un domaine allant de - 1,1 à + 1,2 V/ECS, à 50 mV/s, sur une électrode de l'acier A304. Ainsi, Comme le montrent la figure III.19, aucun pic d'oxydation n'a été observé lors du balayage du potentiel positif pour les électrodes. Lors du balayage de potentiel négatif, un épaulement de réduction de PPy est observé au environ - 0,164 V/ECS.

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy + TiO₂)

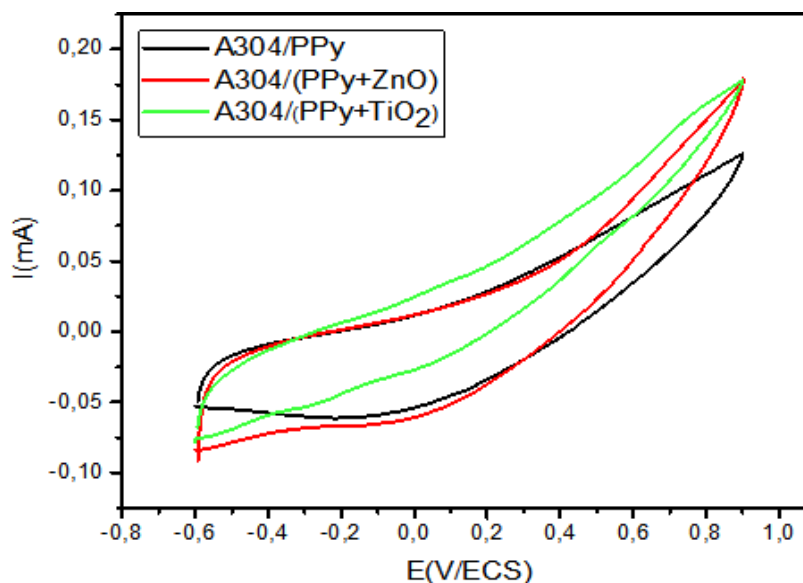


Figure III.18. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Py $5 \cdot 10^{-2}$ M dissous dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, obtenus pour une concentration de 10^{-4} M en ZnO ou en TiO_2 , entre $-0,6$ et $+0,9$ V/ECS à 25 mV/s.

III.1.5. Effet de la teneur de ZnO ou de TiO_2 dans des films de polypyrrole déposés sur l'acier A304.

La figure III.19 représente le comportement électrochimique de l'acier A304 non et revêtu par le PPy ou par le matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO_2), 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 10 mV/s. Le voltampérogramme cyclique correspondant à l'acier A304 nu montre lors du balayage de potentiel positif, un large domaine de passivation qui s'étend de $-1,28$ à $0,7$ V/ECS, suivi d'un fort courant anodique résultant de l'oxydation de l'acier. Au balayage retour on observe un fort courant à $-1,31$ 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 dé passivation de la couche d'oxyde formée sur l'électrode lors du balayage aller. En outre, une diminution du courant, a été remarquée lors de l'incorporation de semi-conducteur ZnO ou TiO_2 dans les films de polypyrrole déposés sur l'acier inoxydable A304.

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

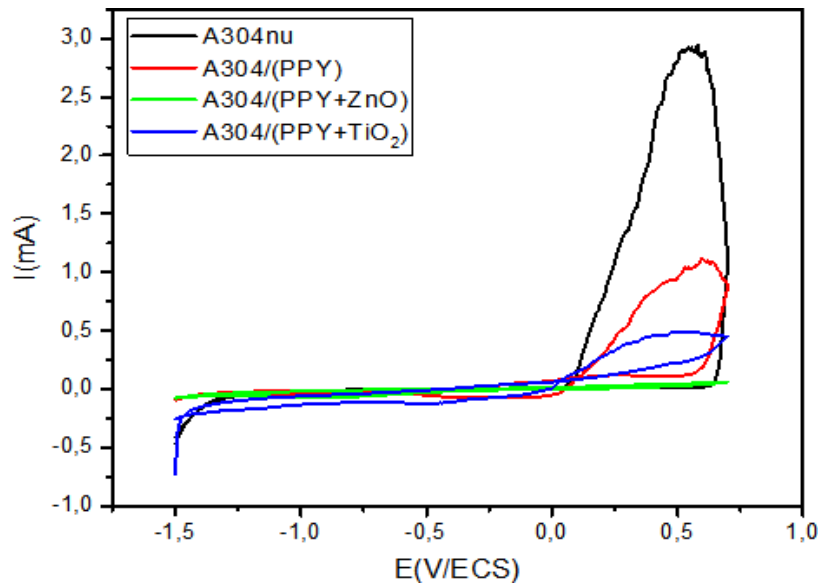


Figure III.19. Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'acier A304 non et modifié par le polypyrrole ou par un matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), dans une solution aqueuse NaCl 3%, entre - 1,5 et 0,7 V/ECS à 10 mV/s.

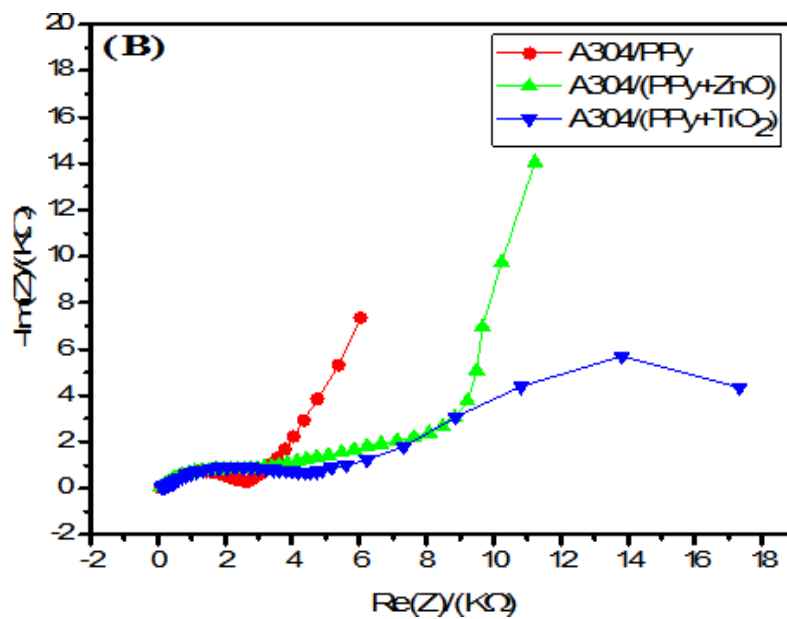
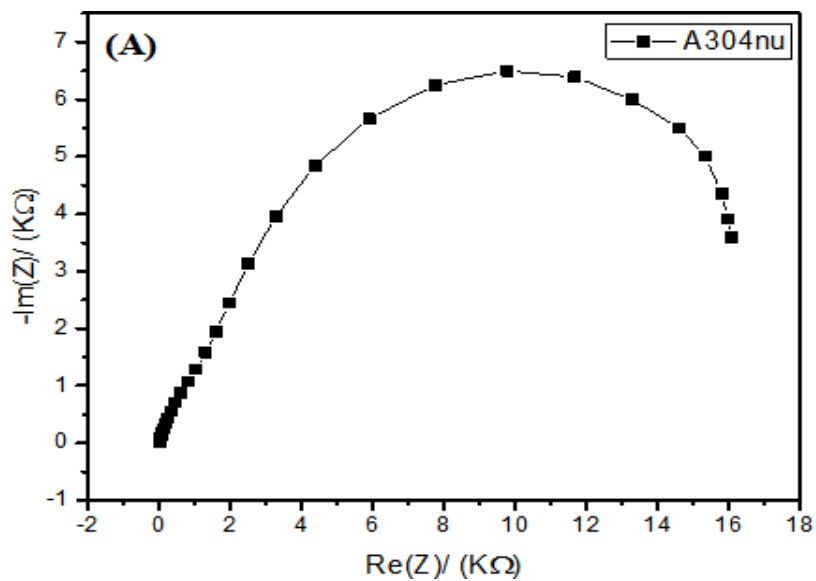
III.2. ETUDES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDENCE ELECTROCHIMIQUE

La figure III.20 représente les diagrammes de Nyquist relatifs aux électrodes : A304 nu, PPy/A304, (PPy + ZnO)/A304 et (PPy + TiO₂)/A304, immergé dans une solution aqueuse NaCl 3%. Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées au potentiel d'abandon dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 1 mHz, avec une perturbation de 10 mV. Le diagramme correspondant à l'acier nu, 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 relatif au film de polymère montre un demi-cercle à hautes fréquences suivi d'une droite dans la gamme des basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion.

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE : (PPy + ZnO) OU (PPy + TiO₂)

La courbe correspondant à l'électrode (PPy + ZnO)/A304, montre trois arcs de cercle, le deuxième étant très mal définie, suggérant deux à trois processus de transfert de charge, et celle relatif à l'électrode (PPy + TiO₂)/A304, montre deux arcs de cercle l'un vers les hautes valeurs de fréquences et l'autre vers les faibles valeurs de fréquences qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge.



CHAPITRE III :
ETUDE DE LA TENUE À LA CORROSION D'UN ACIER
A304 MODIFIÉ PAR UN MATERIAU COMPOSITE :
(PPy + ZnO) OU (PPy +TiO₂)

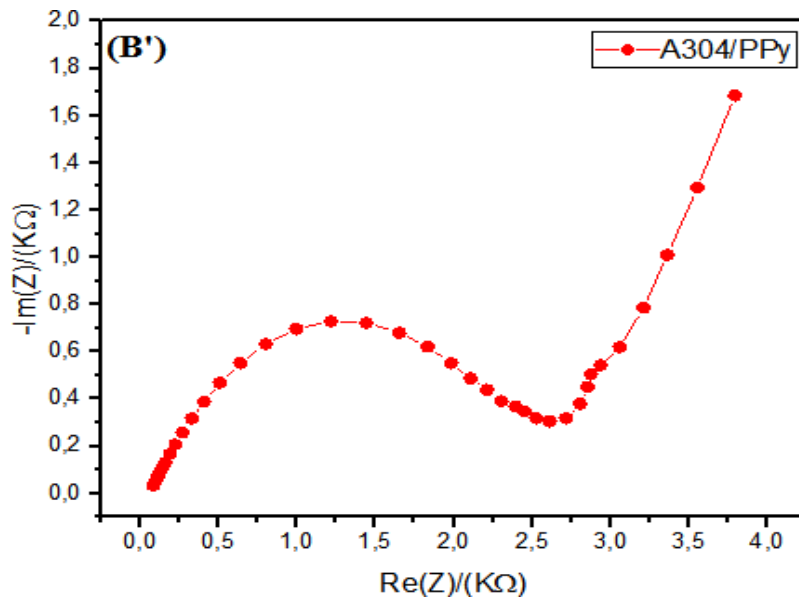


Figure III.20. Diagrammes de Nyquist relatifs : A) A304 nu, B) PPy/A304, (PPy + ZnO)/A304 et (PPy + TiO₂)/A304, analysés dans une solution aqueuse NaCl 3%, entre 100 kHz et 1 mHz, avec 10 mV. (B') est l'agrandissement de la courbe relative à PPy/A304.

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la protection de l'acier A304 contre la corrosion par le polypyrrole et le matériau composite : (PPy + ZnO) et (PPy + TiO₂). 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 le PPy et enfin par un matériau composite : (PPy + ZnO) et (PPy + TiO₂), obtenus pour une concentration 10⁻⁴ M en ZnO ou en TiO₂.

Les résultats montrent que l'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction augment au cours du cyclage. Cette augmentation des courants des pics indique qu'un film de polymère ou de matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), est entrain de se déposer sur la surface de l'acier A304.

Aussi, une diminution des courants anodiques et cathodique de l'acier A304 dans le milieu corrosif a été observée, lors de l'analyse de l'électrode modifiée par le polypyrrole ou par le matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), dans une solution NaCl 3%. Ceci atteste bien qu'une amélioration de la tenue à la corrosion a été obtenue après l'électrodéposition de film de polypyrrole ou de matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂). En milieu NaCl 3%, les voltampérogramme montrent lors du balayage de potentiel positif 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 par les ions chlorures lors du balayage de potentiel positif.

La courbe correspondant à l'acier non couvert analysés dans le milieu corrosif NaCl 3%, 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 est couverte par le polypyrrole, le diagramme montre un demi-cercle à hautes fréquences suivi d'une droite dans la gamme des basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion.

La courbe correspondant à l'électrode (PPy + ZnO)/A304, montre trois arcs de cercle, le deuxième étant très mal définie, suggérant deux à trois processus de transfert de charge. Celle relatif à l'électrode (PPy + TiO₂)/A304, montre deux arcs de cercle l'un vers les hautes valeurs de fréquences et l'autre vers les faibles valeurs de fréquences qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats ont révélé que l'utilisation d'un polymère conducteur, pigmenté par des nanoparticules de ZnO ou de TiO₂ contribue à la formation d'une couche de composite, qui elle, par conséquent inhibe la réaction.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Heeger, *Journal of Chemical Society, Chemical, Communications*, (1977), 16, p 578.
- [2] C.K. Ching, C.R.J. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, MacDiarmid, Alan G. *Journal Physical Review. Letters*, (1977), 39, p 1098.
- [3] D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Marcel Dekker, New York, (1997), p 167.
- [4] G. Pinto, A.K. Maaroufi, *Journal of Applied Science*, (2005), 96, p 2011.
- [5] G. Pinto, A.B. MaiDana, *Journal of Applied Science*, (2001), 82, p 1449.
- [6] A. Angeli, L. Alessandri, *Gazzetta, Journal of Chemical Society, Chemical, Communications*, (1916), 46, p 283.
- [7] A. Dall'Olio, G. Dascola, C.V. Bocchi, *Russian Academy of Sciences*, (1968), 267, p 433-445.
- [8] V. Patapov et Tatarinttchik, *Chimie organique*, ed. Mir, Moscou, (1976).
- [9] J.S.L. Husson, S. Monney, C.C. Buron, B. Lakard, *Journal of Synthetic Metals*, (2016), 220, p 247- 254.
- [10] A.C. Manik, G.P. Shailesh, R.G. Prasad, N.M. Ramesh, B.P. Shashwati. Svikas, *Journal of Soft Nanoscience Letters, SciRP*, (2010), 2, p 6-10.
- [11] Y. Hou, L. Zhang, L.Y. Chen, P. Liu, A. Hirata, M.W. Chen, *Journal of Physical Chemistry*, (2014), 16, p 3523-3528.
- [12] C.Y. Kim, J.Y. Lee, D.Y. Kim, *Journal of microbiology. Patent*, (1998), 5, p 795.
- [13] I.W. Kim, J.Y. Lee, H. Lee, *Journal of Synthetic Metals*, (1996), 78, p 117.
- [14] G.J. Lee, S.H. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), 84, p 2583.
- [15] E.J. Oh, K.S. Jang, *Journal of Synthetic Metals*, (2001), 119, p 109.
- [16] G.P. Moss, *Journal of Pure Applied Chemistry*, (1987), 59, p 807.
- [17] D. Dolphin, G. Habermehl, P. E. Hammann, *Naturstoffchemie*, Spinger, Berlin Heidelberg, (1992), p 487.
- [18] A.F. Diaz, J. Bargon, «Electrochemical Synthesis of conducting polymers», *Handbook of conducting polymers*, edition T.A. Skotheim, (1985), 1, p 81.
- [19] B. Niladri, M. Arjun, B.M. Shivani, *Journal of Chemical Engineering*, (2012), 198-199, p 536-546.
- [20] Y. Huang, H. Li, Z. Wang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, *Journal Nano Energy*, (2016), 22, p 422-438.
- [21] A.F. Diaz, J.C. Lacroix, *New Journal of Chemistry*, (1988), 12, p 171-180.
-

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [22] C.W. Weidlich, K.M. Mangold, K. Jüttner, *Journal of Electrochemical Acta*, (2005), 50, p 1547- 1552.
- [23] K.H. An, S.Y. Jeong, H.R. Hwang, Y.H. Lee, *Advanced Materials*, (2004), 16, p 1005-1009.
- [24] M.A. De-Paoli, G. Casalbore-Miceli, E.M. Girotto, W.A. Gazotti, *Journal of Electrochimica Acta*, (1999), 44, p 2983-2991.
- [25] N. Sheng, T. Ohtsuka, *Progress in Organic Coatings*, (2012), 75, p 59-64.
- [26] C.W. Bunn, *Proceedings of Physical Society. London*, (1935), 47, p 835.
- [27] E. Mollow, *Z. Angew. Journal of Physics*, (1954), 6, p 257.
- [28] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Journal Physical Review*, (1966), 142, p 570.
- [29] G.Galli, J.E. Coker, *Journal of Applied Physics Letters*, (1970), 16, p 439.
- [30] L.J. Brillon, *J. Vac, Technology*, (1978), 15, p 1378.
- [31] W. Hirschwald and al, *Journal of Current Materials. Science*, (1981), 7, p 143.
- [32] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 3rdedn, Springer, Heidelberg, Berlin, (2007).
- [33] P. Sumati, P. Banerji, S.B. Majumder, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2014), 39, p 15134–15141.
- [34] L. Hui, W. Yuele, L. Xian, *Journal of Materials. Lettres*, (2009), 63, p 2321-2323.
- [35] J. Jousot-Dubien, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Masson and Cie, (1978), 5, p 304- 309.
- [36] I. Pentair, N. Tatsuo, *Journal of Applied. Physics*, (1985), 50.
- [37] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson and Cie. Paris (1962).
- [38] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Wall, *Journal Physical Review*, (2000), p 15019.
- [39] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principal and Applications*, Second edition Oxford, (1987).
- [40] M.C. Markham, K.J. Laidler, *Journal of Physical Chemistry*, (1953), 57, p 363.
- [41] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. MacNevin, *Journal of American Chemical Society*, (1953), 75, p 2850.
- [42] M.C. Markham, M.C. Hannan, S.W. Evans, *Journal of American Chemical Society*, (1954), 76, p 820.
- [43] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Electrochemical. Society*, (1995), 142, p 428.
-

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [44] V. Srikant, D.R. Clarke, *Journal of Applied Physics*, (1998), 83, p 5447.
- [45] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H. Fischer, *Journal of Applied Physics*, (2002), 80, p 3518.
- [46] C.F. Klingshirn, *From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Germany, Springer, (2010).
- [47] D. J. Sirbully, M. Law, H. Yan, P. Yang, *Journal Physical Chemistry*, (2005), 109, p 15190-15213.
- [48] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, J. Xu, *articles of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, (2000), 169, p 59.
- [49] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *Journal of Crystal Growth*, (1999), p 201- 202.
- [50] A. Russell, *The mineralogical magazine*, *Journal of the Mineralogical society*, (1955), 5, p 229-234.
- [51] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Journal. Nano Energy*, (2013), 2, p 1031-1045.
- [52] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode Nature*, (1972), 5358, p 37-38.
- [53] D.T. Cromer, K. Herrington, *Journal of American Chemical. Society*, (1955), 77, p 4708–4709.
- [54] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, *Journal of Hydrogen Energy*, (2001), 26, p 1279-1287.
- [55] C. Pighini, *Synthèses de nano-cristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée, Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface*, phdthesis, Université de Bourgogne, (2006).
- [56] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, *Journal of Materials. Science*, (2010), 46, p 855-874.
- [57] S.M.K. M. Rezaee, *Journal of. Alloys Compd*, (2010), 507, p 484-488.
- [58] H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, Y. Li, *Journal of Materials. Chemistry*, (2013), 1, p 8209-8216.
- [59] V. Štengl, D. Králová, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, (2011), 129, p 794-801.
- [60] S.D. Mo, W.Y. Ching, *Journal Physics Review*, (1995), 51, p 13023-13032.
- [61] K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, (1995), 25, p 1067.
- [62] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass Springer Heidelberg*, (1997).
-

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [63] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, (1990).
- [64] C. Pierre-Jean, *Acier inoxydable, Critère de choix et structure*, Techniques de l'Ingénieur, traite matériaux métalliques, Paris, (2000).
- [65] P. Lacombe, G. Béranger, *Structures et Diagrammes d'Equilibre des Diverses Nuances d'Aciers Inoxydables Prévention de la Corrosion*, Les éditions de physique, (1990), p 11-38.
- [66] O. Bletton, *Les Aciers Inoxydables Martensitiques*, Les éditions de physique, (1994), p 491-500.
- [67] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, and Edition Mc Graw Hill, New York, (1958).
- [68] J. Barralis, G. Maeder, Nathan, Print book. French, Paris, (1997).
- [69] C. Marconnet, C. Dagbert, M. Roy, D. Féron, *Comportement d'aciers inoxydables en eaux naturelles*, Matériaux et Techniques, (2005), 93, p 83-90.
- [70] G. Okamoto, *Journal of Corrosion. Science*, (1973), 13, p 471.
- [71] G.A. DeQueiroz, D.F. Day, *Journal of Applied Microbiology* 103, (2007), p 794–802.
- [72] D. Malcolm. Newson, *Geomorphological concepts and tools for sustainable river ecosystem management Aquatic Conserv, Mar. Freshw. Ecosyst*, (2002), 12, p 365–379.
- [73] N. Khardori, M. Yassien, *Journal of Industrial Microbiology*, (1995), 15, p 7-141.
- [74] F. Guidi, G. Moretti, G. Carta, M. Natali, G. Rossetto, Z. Pierino, G. Salmaso, V. Rigato, *Journal of Electrochemical Acta*, (2005), 50, p 4609.