

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

**Université Ferhat Abbas - Sétif 1-
UFAS (Algérie)**

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Par

Souhila ABACI

Thème

**Électrosynthèse et analyse des propriétés physico-
chimiques d'un matériau composite: Polyaniline/TiO₂**

Soutenue le **09 octobre 2014** devant Jury composé de:

M. DOUADI Tahar	Professeur à l'université de Sétif 1	Président
M. NESSARK Belkacem	Professeur à l'université de Sétif 1	Directeur de thèse
M. ZOUAOUI Ahmed	Professeur à l'université de Sétif 1	Examineur
M. DJAZI Fayçal	Professeur à l'université de Skikda	Examineur
M. BOUMERZOUG Zakaria	Professeur à l'université de Biskra	Examineur
M. MERROUCHE Abdellah	Professeur à l'université de M'sila	Examineur

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

**Université Ferhat Abbas - Sétif 1-
UFAS (Algérie)**

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Par

Souhila ABACI

Thème

**Électrosynthèse et analyse des propriétés physico-
chimiques d'un matériau composite: Polyaniline/TiO₂**

Soutenue le **09 octobre 2014** devant Jury composé de:

M. DOUADI Tahar	Professeur à l'université de Sétif 1	Président
M. NESSARK Belkacem	Professeur à l'université de Sétif 1	Directeur de thèse
M. ZOUAOUI Ahmed	Professeur à l'université de Sétif 1	Examineur
M. DJAZI Fayçal	Professeur à l'université de Skikda	Examineur
M. BOUMERZOUG Zakaria	Professeur à l'université de Biskra	Examineur
M. MERROUCHE Abdellah	Professeur à l'université de M'sila	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, sous la direction du Professeur **Belkacem NESSARK**.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement Mr **Belkacem Nessark**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et avoir dirigé ma thèse avec des qualités de patience et de compétence. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche. Toutes ces qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **T. DOUADI** de l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici ma sincère gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **A. ZOUAOUI**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas, Sétif-1, d'avoir bien voulu mobilisé de son temps et ses compétences pour juger ce travail et participer au jury de la thèse.

Je voudrais remercier Mr. **Z. BOUMERZOUG**, Professeur à l'université de Biskra pour avoir bien voulu mobilisé de son temps et accepté d'être membre du jury de la thèse.

Mes remerciements vont également à Mr. **F. DJAZI**, Professeur à l'Université de Skikda, pour avoir mobilisé de son temps pour examiner et juger ce travail.

Je remercie infiniment Monsieur le Professeur **A. MERROUCHE** de l'université de M'sila pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants, le personnel administratif et technique de Département de Génie des Procédés, mes collègues de laboratoire d'Electrochimie et Matériaux et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

Je tiens à remercier ma mère et mon père et toute ma famille pour le soutien qu'ils ont su m'accorder pendant toutes ces années.

Souhila ABACI

A mes très chers parents, que Dieu les garde

A mes grands parents

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	4

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I) POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUÉS (POC)...	6
<i>I-1. Historique</i>	6
<i>I-2. Généralistes sur les POC</i>	7
<i>I-3. Les différents types des polymères conducteurs</i>	8
I-3-1. Polymères conducteurs électroniques.....	8
a) Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	8
b) Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	8
I-3-2. Polymères conducteurs ioniques.....	8
<i>I-4. Classification des polymères conducteurs</i>	8
<i>I-5. Conduction dans les polymères conducteurs</i>	9
<i>I-6. Structure électronique des polymères π-conjugués avant dopage</i> ...	10
<i>I-7. Stabilité électrochimique des polymères conducteurs</i>	11
<i>I-8. Différents méthodes de dopage</i>	12
I-8-1. Dopage chimique.....	12
I-8-2. Dopage électrochimique.....	12
I-8-3. Dopage photochimique.....	12
I-8-4. Dopage par injection de charges à l'interface	
Métal/Semi-conducteur.....	12
<i>I-9. Domaine d'applications des polymères conducteurs</i>	13
II) LA POLYANILINE (PANI).....	14
<i>II-1. Historique</i>	14
<i>II-2. Généralité sur la polyaniline (PANI)</i>	14
<i>II-3. Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline</i>	15
II-3-1. La polyaniline isolante (non dopée).....	15
a) La polyaniline leucoéméraldine base.....	15

TABLE DES MATIERES

b) <i>La polyaniline pernigraniline base</i>	16
c) <i>La polyaniline émeraude base</i>	16
II-3-2. <i>La polyaniline conductrice (dopée)</i>	17
II-4. <i>Méthodes de synthèse de la polyaniline</i>	19
II-4-1. <i>Polymérisation chimique oxydative</i>	19
II-4-2. <i>Polymérisation électrochimique</i>	20
II-5. <i>Dopage de la polyaniline</i>	23
II-6. <i>Applications de la polyaniline</i>	25
III) OXYDE DE TITANE	27
III-1. <i>Présentation générale</i>	27
III-2. <i>Utilisation du dioxyde de titane</i>	28
III-3. <i>Structures cristallines du TiO₂</i>	28
III-3-1. <i>Le rutile</i>	29
III-3-2. <i>L'anatase</i>	29
III-3-3. <i>La brookite</i>	30
III-4. <i>Caractéristiques structurales du TiO₂</i>	30
III-5. <i>Propriétés du dioxyde de titane</i>	31
III-5-1. <i>Propriétés électroniques et optiques</i>	31
III-5-2. <i>Propriétés chimiques et électrochimiques</i>	32
III-5-3. <i>Propriétés photo-induites</i>	33
VI) MATERIAUX COMPOSITES	35
VI-1. <i>Polymérisation des matériaux composites</i>	35
VI-2. <i>Propriétés des matériaux composites</i>	36
VI-2-1. <i>Propriétés physiques et chimiques</i>	36
VI-2-2. <i>Propriété photovoltaïque</i>	37
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES UTILISEES

I) PRODUITS CHIMIQUES	46
------------------------------------	----

TABLE DES MATIERES

II) CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE ET ÉLECTRODES UTILISEES.....	47
II-1. En voltampérométrie cyclique (VC).....	47
II-2. En spectroscopie d'impédance.....	47
II-3. En corrosion.....	47
II-4. En spectroscopie UV-Visible, MEB, EDX.....	48
III) PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE (PANI+TiO₂).....	48
IV) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES	50
IV-1. Technique d'analyse électrochimique.....	50
IV-1-1. Voltampérométrie cyclique.....	50
a) <i>Principe de la méthode</i>	50
b) <i>Expression mathématique du courant et du potentiel</i> <i>de pic</i>	52
c) <i>Critères de discrimination entre les différents</i> <i>mécanismes réactionnels</i>	53
d) <i>Détermination de la vitesse de corrosion</i>	54
e) <i>Tracé des courbes de Tafel</i>	54
f) <i>Loi de Tafel</i>	56
g) <i>Equation de Stern et Geary</i>	57
h) <i>Avantages de la méthode</i>	57
IV-1-2. Spectroscopie d'impédance.....	58
a) <i>Principe de la méthode</i>	58
b) <i>Circuit électrique équivalent à une cellule</i> <i>électrochimique</i>	60
c) <i>Variation de l'impédance totale</i>	61
d) <i>Avantages de la méthode</i>	63
IV-2. Techniques spectrométriques.....	63
IV-2-1. Spectroscopie UV-Visible.....	63
a) <i>Principe de la méthode</i>	63
b) <i>Différents types de transition électroniques</i>	65
c) <i>Application de la spectroscopie UV-visible</i>	66
IV-2-2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	66
IV-2-3. Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX).....	67
a) <i>Principe de l'EDX</i>	68

TABLE DES MATIERES

b) Applications.....	68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	69

CHAPITRE III

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET

SPECTROMETRIQUE DU MATERIAU

COMPOSITE: PANI+TiO₂

I) Étude voltampérométrique.....	70
I-1. Étude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode de platine (Pt).....	71
<i>I-1-1. Électropolymérisation de l'aniline en milieu acide H₂SO₄.....</i>	71
<i>I-1-2. Effet de la concentration de l'aniline.....</i>	73
<i>I-1-3. Effet de la concentration de l'oxyde de titane TiO₂.....</i>	74
<i>I-1-4. Effet du pH de la solution.....</i>	76
I-2. Etude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode de titane oxydé.....	77
<i>I-2-1. Influence du temps d'immersion de la plaque de titane.....</i>	77
<i>I-2-2. Electropolymérisation de l'aniline sur une plaque de titane oxydé.....</i>	79
I-3. Etude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode d'ITO.....	81
<i>I-3-1. Electropolymérisation de l'aniline: Effet du pH de la solution en absence de l'oxyde de titane.....</i>	81
<i>I-3-2. Electropolymérisation de l'aniline sur lame d'ITO: Effet du pH de la solution; étude effectuée en présence de l'oxyde de titane.....</i>	83
<i>I-3-3. Effet de la concentration de l'oxyde de titane.....</i>	84
II) Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	86
II-1. Etude sur une électrode platine.....	86

TABLE DES MATIERES

II-1-1. Effet de la concentration de l'aniline.....	86
II-1-2. Effet de la concentration de l'oxyde de titane.....	87
II-1-3. Effet du pH de la solution.....	88
II-2. Etude sur une électrode de titane oxydée: effet du temps d'immersion.....	89
II-3. Etude sur plaque d'ITO.....	91
II-3-1. Effet de la concentration de l'oxyde de titane.....	91
II-3-2. Effet du pH de la solution.....	93
II-3-2-1. Etude en absence de semi conducteur.....	93
II-3-2-2. Etude en présence de semi conducteur.....	94
III) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	97
III-1. Analyse des films de (PANI+TiO ₂) obtenus à partir des différentes concentrations de l'aniline.....	97
III-2. Analyse des films de (PANI+TiO ₂) obtenus pour différents teneurs de TiO ₂	99
III-3. Analyse des films de PANI obtenus pour différents pH de la solution: Etude en absence et en présence de TiO ₂	101
IV) Caractérisation morphologique par MEB.....	102
IV-1. Caractérisation de film de PANI non ou modifié par incorporation de semi-conducteur TiO ₂ 10 ⁻⁴ M sur une électrode de platine.....	102
IV-2. Caractérisation de film de PANI non ou modifié par incorporation de semi-conducteur TiO ₂ 10 ⁻⁴ M sur plaque d'ITO.....	104
IV-3. Morphologie des films de PANI: Effet de la concentration de l'aniline.....	105
IV-3-1. Film de PANI sur plaque d'ITO.....	105
IV-3-2. Film du matériau composite (PANI+TiO ₂)/ITO.....	106
IV-4. Caractérisation des films de PANI obtenues à différents teneur en semi-conducteur TiO ₂ , sur plaque d'ITO.....	107
IV-5. Caractérisation des films de PANI obtenus pour différents pH de la solution.....	109
IV-5-1. Films de PANI sur plaque d'ITO.....	109
IV-5-2. Films du matériau composite (PANI+TiO ₂)/ITO.....	110

TABLE DES MATIERES

V) Etude par l'énergie dispersive X-ray (EDX).....	112
<i>V-1. Analyse par l'énergie dispersive X-ray (EDX) du polymère et du</i>	
<i>matériau composite sur électrode de platine.....</i>	112
<i>V-2. Analyse par EDX du polymère et du matériau composite sur</i>	
<i>électrode d'ITO.....</i>	113
V-3. Spectres EDX de PANI obtenus pour différents pH.....	114
V-4. Spectres EDX du matériau composite (PANI+TiO₂) obtenus pour	
différents pH obtenu sur ITO.....	116
V-5. Effet de la concentration de TiO₂.....	117
VI) Caractérisation électrique: tracé des courbes I-V.....	117
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	120

CHAPITRE IV

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

MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE: PANI+TiO₂

I) Etude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode	
d'acier A304.....	124
<i>I-1. Electropolymérisation de l'aniline dans un milieu H₂SO₄ sur une</i>	
<i>électrode d'acier inoxydable A304.....</i>	124
<i>I-2. Effet de la concentration de l'aniline sur l'acier inoxydable.....</i>	127
<i>I-3. Effet de la teneur de TiO₂ dans le film déposé sur l'acier</i>	
<i>inoxidable A304.....</i>	128
II) Protection de l'acier inoxydable par la polyaniline modifiée	
par incorporation de TiO₂ (Tracé des courbes de Tafel).....	130
III) Etude par spectroscopie d'impédance, de l'électrode	
modifiée (PANI+TiO₂)/A304.....	135
IV) Caractérisation morphologique de l'acier, de la PANI et des	
films composites par MEB.....	141
V) Analyse chimique des composites par EDX.....	143

TABLE DES MATIERES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	146
CONCLUSION GENERALE.....	150

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Echelle de la conductivité électrique des différentes familles de polymères conducteurs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), et quelques matériaux.....	7
Figure I-2: Structure de certains polymères conducteurs couramment utilisés.....	9
Figure I-3: Modèle de bandes des différents matériaux: Isolant, semi-conducteur et conducteur (métal).....	10
Figure I-4: Diagramme de l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires de différents molécules conjuguées.....	11
Figure I-5: Structure générale de la polyaniline (PANI).....	15
Figure I-6: Structure de la Leucoéméraldine Base (PANI-LEB): $y=1$, forme totalement réduite.....	16
Figure I-7: Structure de la Pernigraniline Base (PANI-PNGB): $y=0$, forme totalement oxydée.....	16
Figure I-8: Structure de l'Eméraldine Base (PANI-EB): $y=0,5$ forme partiellement oxydée.....	17
Figure I-9: Structure de l'Eméraldine Sel (ES).....	17-18
Figure I-10: Les différentes configurations des motifs de la polyaniline...	18
Figure I-11: L'oxydation du chlorhydrate d'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium conduit au chlorhydrate de polyaniline (éméraldine).....	20
Figure I-12: Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline.....	22
Figure I-13: Processus de dopage de la leucoéméraldine base par oxydation	23
Figure I-14: Processus de dopage protonique de l'éméraldine base.....	24
Figure I-15: Diagramme tension-pH, du titane d'après Pourbaix.....	32
Figure I-16: Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 anatase.....	34
Figure I-17: Dispositif photovoltaïque hybride formé des couches du TiO_2 et de la PANI déposées sur des électrodes transparentes d'ITO.....	37
Figure II-1: structures chimique de (a) l'aniline (An), (b) l'oxyde de titane TiO_2	46
Figure II-2: Procédure de préparation de matériau composite (PANI+ TiO_2)	49
Figure II-3: Représentation schématique du montage utilisé en voltampérométrie cyclique et en (SIE) pour les mesures d'impédance.....	49

LISTE DES FIGURES

Figure II-4: Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible	51
Figure II-5: Diagrammes Tafel montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte..	55
Figure II-6: Courbe anodique d'un métal passivable avec ses trois domaines.....	55
Figure II-7: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	57
Figure II-8: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.....	59
Figure II-9: Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.....	60
Figure II-10: Diagramme d'impédance d'un système électrochimique.....	62
Figure II-11: Différents niveaux d'énergie relative de quelques types de transitions électronique dans l'ultraviolet.....	65
Figure III-1: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'aniline 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$, obtenus à $v = 10\ mV/s$, entre $-0,2$ et $0,9\ V/ECS$: (a) 5 ^{ème} cycle (b) cyclage.....	72
Figure III-2: Voltampérogrammes cycliques obtenus pour différentes concentrations d'aniline dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$, enregistrés entre $-0,2$ et $0,9\ V/ECS$ à $v = 10\ mV/s$	74
Figure III-3: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$, obtenus pour différentes teneurs de TiO_2 , enregistrées à $v = 10\ mV/s$, entre $-0,2$ et $0,9\ V/ECS$	75
Figure III-4: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M + NaOH\ 0,1\ M + TiO_2\ 10^{-4}\ M)$, obtenus à $v = 10\ mV/s$, entre $-0,2$ et $0,9\ V/ECS$	77
Figure III-5: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode de titane oxydée dans une solution $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$, obtenus pour différent temps d'immersion, à $pH = 3$ et à $E_{imposé} = 0,6\ V/ECS$	78
Figure III-6: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$. Enregistrés à $v = 10\ mV/s$, obtenus pour un temps d'immersion de 40 min sur une plaque de titane oxydé.....	79
Figure III-7: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An	

LISTE DES FIGURES

10 ⁻¹ M dissous dans H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M), sur une plaque de Titane oxydé obtenues à différent temps d'immersion.....	80
Figure III-8: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10 ⁻¹ M dissous dans H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M + NaOH 0,1 M), obtenus pour différent pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11), en absence de TiO ₂ , enregistrés à v = 10 mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.....	82
Figure III-9: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode d'ITO immergé dans une solution de An 10 ⁻¹ M dissous dans H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M + NaOH 0,1 M) en absence et en présence de TiO ₂ 10 ⁻⁴ M, obtenus pour différents pH de la solution, à v = 10 mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS...	84
Figure III-10: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10 ⁻¹ M dissous dans H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M), obtenus pour différentes teneurs en TiO ₂ , enregistrés à v = 10 m V/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.....	85
Figure III-11: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/Pt dans une solution exempte de monomère H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV.....	87
Figure III-12: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/Pt et de (PANI+TiO ₂)/Pt dans une solution exempte de monomère H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV.....	88
Figure III-13: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de (PANI+TiO ₂)/Pt, obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution: H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M + An 10 ⁻¹ M + TiO ₂ 10 ⁻⁴ M + NaOH 0,1 M) et analysé dans une solution en absence de l'An et le TiO ₂	89
Figure III-14: Diagramme de Nyquist relatif au film de PANI/TiO ₂ obtenus pour différents temps d'immersion, dans une solution H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M).....	90
Figure III-15: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/ITO et de (PANI+TiO ₂)/ITO dans une solution exempte de monomère H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV.....	92
Figure III-16: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/ITO,	

LISTE DES FIGURES

obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11): H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M + An 0,1 M + NaOH 0,1 M) et analysés dans une solution en absence du monomère.....	93-94
Figure III-17: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de (PANI+TiO ₂)/ITO, obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11): H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M An 10 ⁻¹ M + TiO ₂ 10 ⁻⁴ M + NaOH 0,1 M). L'analyse du film est effectuée dans une solution en absence de monomère et de TiO ₂	95
Figure III-18: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11): H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M + An 10 ⁻¹ M + NaOH 0,1 M) en absence et en présence de semi conducteur et analysé dans une solution en absence du monomère et de TiO ₂	96-97
Figure III-19: Spectres UV-visible des films de (PANI+TiO ₂)/ITO, obtenus pour différentes concentration d'aniline (10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 10 ⁻² et 10 ⁻¹ M).....	98
Figure III-20: Spectres UV-visible de films de (PANI+TiO ₂)/ITO, obtenus pour différentes teneurs en TiO ₂ (0, 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 10 ⁻² et 10 ⁻¹ M).....	99-100
Figure III-21: Spectres UV-visible de films de PANI/ITO et (PANI+TiO ₂)/ITO, obtenus pour différents pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11).....	102
Figure III-22: Micrographies de: (a, a') PANI/Pt, (b, b') (PANI+TiO ₂)/Pt.....	103
Figure III-23: Micrographies de: (a, a') PANI/ITO, (b, b') (PANI+TiO ₂)/ITO...	104-105
Figure III-24: Micrographies de Polyaniline/ITO: (a) [An] = 10 ⁻¹ , (b) 10 ⁻² et (c) 10 ⁻³ M.....	105-106
Figure III-25: Micrographies de (PANI+TiO ₂)/ITO: (a) [An] = 10 ⁻¹ , (b) 10 ⁻² et (c) 10 ⁻³ M.....	106-107
Figure III-26: Micrographies des films de (PANI+TiO ₂)/ITO: (a) [TiO ₂] = 10 ⁻¹ , (b) 10 ⁻² (c) 10 ⁻³ et (d) 10 ⁻⁴ M.....	108
Figure III-27: Micrographies de PANI/ITO: (a) pH = 0,5, (b) pH = 7 et (c) pH = 11.....	109-110
Figure III-28: Micrographies de (PANI+TiO ₂)/ITO: (a) pH = 0,5, (b) pH = 7 et (c) pH = 11.....	111
Figure III-29: Analyse par EDX des films de: (a) PANI/Pt et (b) PANI+TiO ₂ /Pt.....	113
Figure III-30: Analyse par EDX des films de: (a) PANI/ITO et (b) (PANI+TiO ₂)/ITO	114
Figure III-31: Analyse par EDX des films de PANI/ITO en absence de TiO ₂	

LISTE DES FIGURES

à pH: (a) 0,5 (b) 7 et (c) 11.....	115
Figure III-32: Analyse par EDX des films de PANI/ITO en présence de TiO ₂	
à pH: (a) 0,5 et (b) 7 et (c) 11.....	116
Figure III-33: Analyse par EDX des films du matériau composite	
(PANI+TiO ₂)/ITO pour différentes teneurs de TiO ₂ : (a) 10 ⁻⁴ , (b) 10 ⁻³ , (c) 10 ⁻²	
et (d) 10 ⁻¹ M.....	117
Figure III-34: caractéristiques Courant-tension (I-V) de l'hétérostructure	
de Al/(PANI+TiO ₂)/ITO, pour différents contenus de TiO ₂ : 0; 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ ,	
10 ⁻² et 10 ⁻¹ M.....	119
Figure IV-1: Voltampérogrammes cycliques de l'acier A304 immergé dans	
une solution d'An 10 ⁻¹ M dissous dans H ₂ O/(0,1 M LiClO ₄ + 0,5 M H ₂ SO ₄),	
enregistrés à v = 10 mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, (a) premier cycle, (b) cyclage	127
Figure IV-2: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode en acier	
A304 immergé dans une solution H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M), obtenus	
pour différentes concentrations de l'aniline (10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 10 ⁻² et 10 ⁻¹ M) et 10 ⁻⁴ M	
de TiO ₂ , enregistrés à v = 10 mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.....	128
Figure IV-3: Voltampérogrammes cycliques relatifs au 20 ^{ème} cycle de l'acier	
A304 immergé dans une solution de An 10 ⁻¹ M dissous dans H ₂ O/(LiClO ₄ 0,1 M	
+ H ₂ SO ₄ 0,5 M), obtenus pour différentes teneurs en TiO ₂ (10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 10 ⁻² et	
10 ⁻¹ M), enregistrés à v = 10 mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.....	129
Figure IV-4: Courbes de Tafel de l'acier non et revêtu par le composite,	
analysé dans une solution H ₂ O/(0,1 M LiClO ₄ + 0,5 M H ₂ SO ₄), enregistrés	
à v = 10 mV/s.....	131-132
Figure IV-5: Diagrammes de Nyquist relatifs au (PANI+TiO ₂)/A304, analysés	
dans la solution aqueuse LiClO ₄ 0,1 M et H ₂ SO ₄ 0,5 M exempte de monomère	
et de TiO ₂ , sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz,	
obtenus au potentiel E _{ab} , avec une perturbation de 10 mV.....	136-137
Figure IV-6: Circuit équivalent de (PANI+TiO ₂)/A304.....	140
Figure IV-7: Photos MEB de: acier seul (a, a'), PANI/A304 (b, b') et	
(PANI+TiO ₂)/A304 (c, c') avant et après immersion dans une solution	
H ₂ SO ₄ 1 M pendant 45 minutes.....	141-142
Figure IV-8: Spectres EDX pour: (a) A304, (b) PANI/A304 et (c) (PANI+TiO ₂)/A304	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Les différentes formes de polyaniline en fonction de la valeur de (y) ..	18
Tableau I-2: Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.....	25
Tableau I-3: Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du TiO_2	30
Tableau I-4: Propriétés électroniques et optiques du TiO_2	31
Tableau III-1: Paramètres électriques correspondants aux films composites obtenus sur une électrode de titane oxydé pour différent temps d'immersion.....	91
Tableau III-2: Paramètres électriques correspondants aux films obtenus sur plaque d'ITO pour différentes concentrations d'oxyde de titane.....	92
Tableau III-3: Paramètres électriques correspondants aux films obtenus sur plaque d'ITO pour différentes valeurs de pH de la solution en absence de semi-conducteur.....	94
Tableau III-4: Paramètres électriques correspondants aux films obtenus sur plaque d'ITO pour différentes valeurs de pH de la solution en présence de TiO_2	96
Tableau IV-1: Courant de corrosion (I_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), resistance de polarisation (R_p) et vitesse de corrosion (CR) de l'acier A304 modifié par un matériau composite (PANI+ TiO_2), obtenu pour: (A) différentes concentrations d'aniline (B) différents teneur de TiO_2 (C) différents pH de la solution.....	134
Tableau IV-2: Paramètres électriques, relatives aux films de composite (PANI+ TiO_2)/A304, obtenus pour différentes concentrations de l'aniline (A), TiO_2 (B) et différents pH de la solution (C).....	139
Tableau IV-3: Composition chimique des échantillons de PANI et PANI+ TiO_2	145

En 1977, MacDiarmid [1] et Heeger [2, 3] découvrent les polymères conducteurs intrinsèques et ouvrent une perspective nouvelle aux polymères. Leur découverte fut récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000.

Ces matériaux font, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches. Ils suscitent un vif intérêt au regard des nombreuses applications potentielles telles que: les générateurs et capteurs électrochimiques, l'électrocatalyse, la protection contre la corrosion, les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champs et les cellules photovoltaïques [4, 8].

On distingue deux catégories: la première et celle des polymères conducteurs ioniques comme le poly(oxyde d'éthylène) (POE) dopé où la conductivité est assurée par des ions du sel dopant. Les polymères conducteurs électroniques (PPy, PTh, PANI,...) constituent la seconde catégorie, dans lesquels la structure chimique permet une conductivité électronique.

Les propriétés électrochimiques d'un matériau conducteur dépendent non seulement des propriétés physico-chimiques intrinsèques du matériau sélectionné mais également de nombreux paramètres microstructuraux tels que la taille des particules, leur morphologie, leur cristallinité. Ainsi la conductivité d'un matériau donné peut varier selon les méthodes de synthèse. Un intérêt particulier est porté aux phénomènes de conductivité à l'échelle nanométrique.

La polyaniline (PANI) est parmi les différents types de polymères conducteurs intrinsèques, qui est fortement étudiée du fait de sa stabilité thermique, ces propriétés redox intéressantes, sa facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère et ses propriétés de conduction électronique élevées [9, 13]. Elle possède un énorme potentiel d'applications [14, 18].

*L'*oxyde de titane dispose de propriétés physico-chimiques particulières, présentant des intérêts dans l'élaboration de matériaux aux propriétés variées. Il est non-toxique et montre une grande stabilité chimique et thermique. C'est un semiconducteur important qui possède des propriétés environnementale et thermique stables, qui se caractérise par une constante diélectrique relativement élevée, il peut donc être utilisé comme absorbant de micro-ondes [19–21]. Les nanoparticules de TiO₂

ont été largement citées dans la littérature par beaucoup de chercheurs dans diverses applications [22, 23].

Le dopage des matrices polymériques par l'incorporation des nanoparticules de semi-conducteurs a également été rapporté dans la littérature avec diverses applications [24, 25]. Le revêtement de polymère conducteur sur la photo-électrode de semi-conducteur a été proposé comme un moyen de protection contre la photo-corrosion dans les cellules photo-électrochimiques [26, 27]. Parmi les études relatives à la jonction (polymère organique conducteur/semi-conducteur inorganique) on peut citer: le polypyrrole et le sulfure de cadmium [28, 29], et la polyaniline (PANI) et le silicium (Si) [30]. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces matériaux composites, mais probablement la plus prometteuse est l'incorporation électrochimique de semi-conducteurs inorganiques dans les polymères organiques.

Cependant, dans le cas des polymères insolubles, la dispersion des nanoparticules se fait par agitation au cours de l'électropolymérisation. Notons que des études antérieures similaires [31, 32] ont montré que l'incorporation de TiO_2 dans le film de polypyrrole lors de la synthèse électrochimique réalisé sous agitation magnétique, améliore les performances du composite lors de son utilisation comme moyen de protection contre la corrosion [33].

L'objectif de ce travail portant sur l'électrosynthèse et la caractérisation physicochimique de matériaux composites organique-inorganiques à base de polymère organique conducteur (polyaniline) dans lequel est incorporé des nanoparticules de semi-conducteur inorganique (TiO_2), par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme matériau d'électrode dans des applications comme la protection contre la corrosion, le stockage de l'énergie, les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous:

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les polymères conducteurs suivis d'une description détaillée de la polyaniline. Nous développerons par la suite, ces propriétés spécifiques de conduction et d'oxydoréduction, et les propriétés

INTRODUCTION GENERALE

physicochimiques du titane et son oxyde et en fin on présente un rappel sur les matériaux composites.

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

Le troisième chapitre, est consacré à la description et à l'interprétation de nos résultats obtenus lors de l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique, méthode d'impédance, spectroscopie UV-visible et morphologique par le MEB et EDX, du polymère seul (PANI) et du matériau composite (PANI+TiO₂).

Le quatrième chapitre, est consacré à la caractérisation et à l'application de matériau composite (PANI+TiO₂) comme revêtement contre la corrosion de l'acier A304, en milieu acide sulfurique.

Ce travail se termine par une conclusion générale, qui dresse un bilan des différents résultats tirés de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. G. MacDiarmid, Synthetic metals; 125 (2001) 11-22.
- [2] A. J. Heeger, Reviews of Modern Physics; 73 (2001) 681-700.
- [3] A. J. Heeger, Synthetic Metals; 125 (2002) 23-42.
- [4] A. Mirmohseni, R. Solhjo, Eur. Polym. J.; 39 (2003) 219-223.
- [5] J. Wang, C. O. Too, D. Zhou G. G. Wallace, J. Power. Sources; 140 (2005) 162-167.
- [6] M. K. Ram, O. Yavuz, V. Lahsangah, M. Aldissi, Sens. Actuators B. Chem.; 106 (2005) 750-757.
- [7] J. E. P. Silva, S. I. C. Torresi, R. M. Torresi, Corros. Sci.; 47 (2005) 811-822.
- [8] A. Mirmohseni, W. E. Price, J. Membrane. Sci.; 100 (1995) 239-248.
- [9] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, Lett.; 4 (2004) 491-496.
- [10] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, R. B. Kaner, Chem. Eur. J.; 10 (2004) 1314-1319.
- [11] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, H. G. Craighead, Lett.; 4 (2004) 671-675.
- [12] A. L. Kukla, Yu. M. Shirshov, S. A. Piletsky, Sens. Actuators B: Chem.; 37 (1996) 135-140.
- [13] N. E. Agbor, M. C. Petty, A. P. Monkman, Sens. Actuators B. Chem.; 28 (1995) 173-179.
- [14] M. S. Cho, S. Y. Park, J. Y. Hwang, H. J. Choi, Sci. Eng C.; 24 (2004) 15-18.
- [15] T. J. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers 2^{Ed} Marcel Dekker, New York; (1998) 1097.
- [16] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Anal. Chem. Acta.; 475 (2003) 1-15.
- [17] T. Nakajima, T. Kawagoe, Synth Mett.; 28 (1989) 629-638.
- [18] W. Graupner, S. Roth, Indistial Sci .Forum.; 122 (1993) 229.
- [19] M. R. Dadfar, S. A. S. Ebrahimi, M. Dadfar, J Magn. Magn. Mater.; 324 (2012) 4204.
- [20] A. Dey, S. De, A. De, S. K. De, Nanotechnology; 15 (2004) 1277.
- [21] C. T. Dervosa, E. F. Thiriosa, J. Novacovicha, P. Vassilioub, P. Skafidas, Mater. Lett.; 58 (2004) 1502.
- [22] D. Beydoun, R. Amal, Mater. Sci. Eng.; B 94 (2002) 71.
- [23] F. X. Ye, A. Ohmori, C. J. Li, Surf. Coat. Technol.; 184 (2004) 233.
- [24] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, P. Simon, B. Daffos, A. De, C. Chevrot, J. Fauvarque, J. Solid State Electrochem.; 11 (2007) 398.
- [25] N. Ch. Das, P. E. Sokol, Renewable Energy; 35 (2010) 2683.
- [26] N. Balci, E. Bayramli, L. Toppare, J. Appl. Polym. Sci.; 64 (1997) 667.
- [27] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. Gau,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A. G. M. Diarmid, Phys. Rev. Lett.; 39 (1977) 1089.
- [28] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun.; 16 (1977) 578.
- [29] O. A. Semenikhin, C. Stromberg, M. R. Ehrenburg, U. Konig, J. W. Schultze, Electrochimica Acta; 47 (2001) 171.
- [30] W. Lu, D. Zhou, G.G. Wallace, Anal. Comm.; 35 (1998) 245.
- [31] C. Iwakura, Y. Kajiya and H. Yoneyama, J. Chem. Soc. Chem. Commun.; (1988) 1019-1020.
- [32] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, Journal of Electroanalytical Chemistry; 540 (2003) 35-44.
- [33] S. Mohamed, A. Abdou, Zi Wei Xie, Albert M. Leung, S. Holdcroft, Synth. Met.; 52 (1992) 159.

Le but de ce chapitre est de présenter les principales propriétés des polymères organiques conducteurs conjugués en se concentrant plus particulièrement sur la polyaniline (PANI) qui est le polymère conducteur utilisé pour la synthèse de nos matériaux composites, la description de semi-conducteurs inorganiques l'oxyde de titane (TiO_2) et enfin les matériaux composites étudiés au cours de ce travail à bases de polymères organiques conducteurs et semi-conducteurs inorganiques ($\text{PANI}+\text{TiO}_2$) et leurs applications.

I) POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUÉS (POC)

I-1. Historique

La découverte en 1977 [1] du premier polymère conducteur intrinsèque (PCI), le polyacétylène, a élargi les domaines d'applications des polymères en leur ouvrant les portes de la conduction électrique jusque-là réservée aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs. Les nouveaux développements sont par exemple, la réalisation de batteries légères, de capteurs, de blindages électromagnétiques, de composants électroniques ou encore d'écrans couleurs souples. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000, aux auteurs Alan Heeger [2,3], Alan Mac Diarmid [4], pour "leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques". En 2001, Rainer E. Martin et al. ont réalisés une diode électroluminescente dans laquelle la couche active semi-conducteur était constituée de poly(p-phénylène vinylène) PPV dans sont état neutre [5]. A partir de ce moment, la recherche concernant l'utilisation d'oligomères et de polymères conjugués comme composants semi-conducteur dans l'électronique organique a été renforcée.

Dans les dernières décennies, une vive recherche s'est développée sur les polymères conjugués à l'état dopé (conducteur) et à l'état neutre (semi-conducteur), notamment sur l'amélioration de leur solubilité, leur mise en œuvre par voie thermique et en solution, leur structure supramoléculaire tout en conservant leur propriétés de semi-conducteur ou conducteur.

I-2. Généralistes sur les POC

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Les polymères conducteurs présentent à l'état dopé des conductivités comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} S/cm, pouvant atteindre celles de métaux [6]. Ces conductivités proviennent de leur structure π -conjuguée, étendue sur plusieurs unités de répétition. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

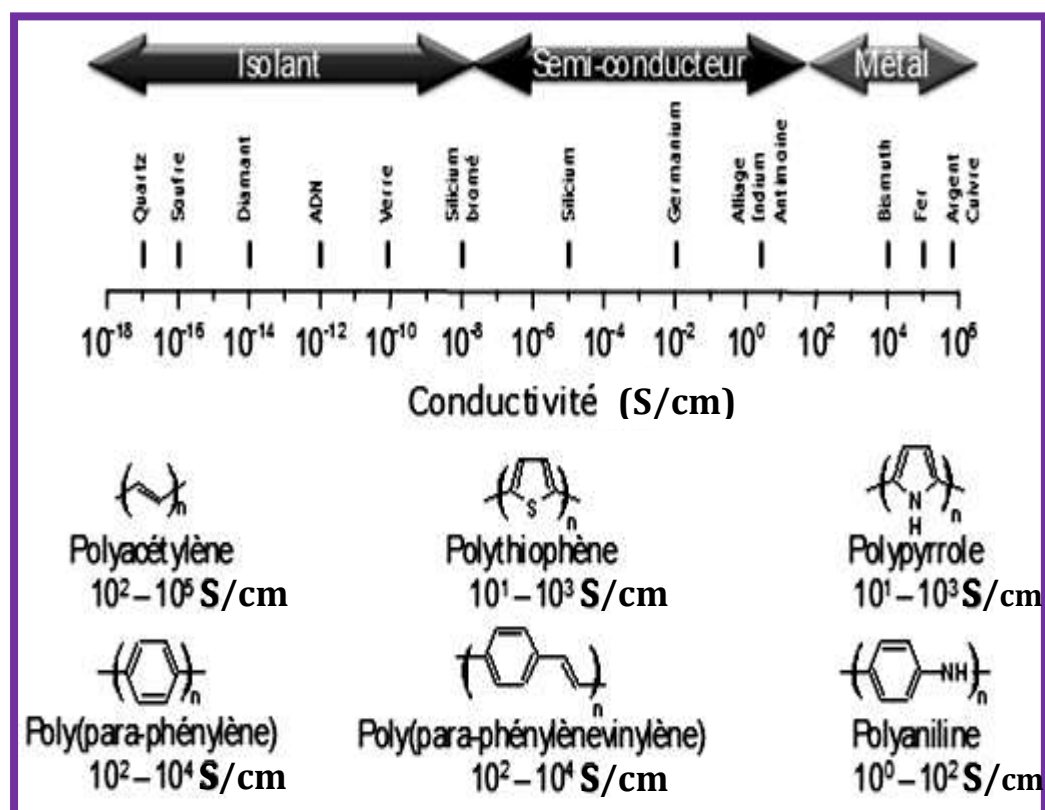


Figure I-1: Echelle de la conductivité électrique des différentes familles de polymères conducteurs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), et quelques matériaux [6].

I-3. Les différents types des polymères conducteurs

I-3-1. Polymères conducteurs électroniques

Suivant le déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins grande de la substance, il existe deux types:

a) Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé), la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites [7, 8]. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère «hôte», sont de l'ordre de 10 S/cm.

b) Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique.

I-3-2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [7].

I-4. Classification des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques (PCE) suscitent un fort intérêt dans le domaine des semi-conducteurs organiques depuis la fin des années 1970. La gamme des

PCE synthétisés et étudiés s'est fortement élargie [9]. Le polyacétylène (PA) étant relativement peu stable à l'air, le développement de ces polymères s'est rapidement orienté vers les polyaromatique, les polyhétérocycles et leurs dérivés tel que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy), ou encore le polythiophène (PTh). La structure chimique des principales familles de polymères π -conjugués sont regroupées sur la Figure I-2.

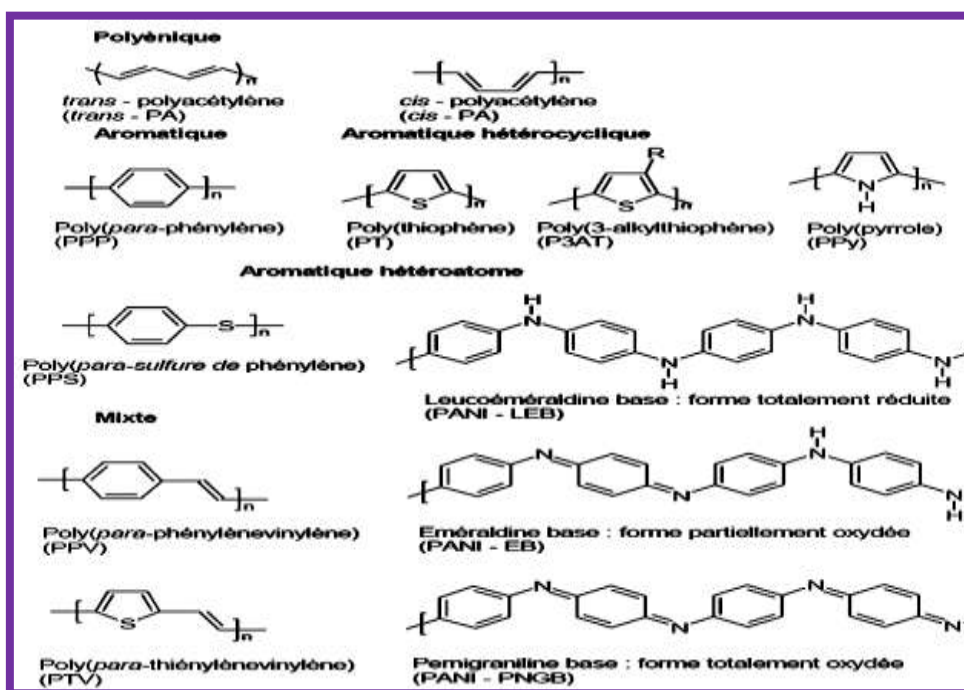


Figure I-2: Structure de certains polymères conducteurs couramment utilisés [10].

I-5. Conduction dans les polymères conducteurs

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants, la bande de valence (BV) qui regroupe les niveaux d'énergie occupés, et la bande de conduction (BC) qui regroupe les niveaux d'énergie inoccupés. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits [11]. En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas de gap et les deux bandes sont partiellement remplies.

La conduction des matériaux semi-conducteurs n'est possible qu'en augmente la densité de porteurs de charges qui crée des niveaux énergétiques. On distingue deux

types de dopage: le dopage (p) et le dopage (n). Les dopages peuvent être effectués par voie chimique, électrochimique ou photochimique. La conductivité macroscopique mesurée est une superposition de ces deux mécanismes microscopiques de conduction. Plusieurs modèles de conductivité intra et inter-chaînes ont été proposés [12,13], cependant, aucun des mécanismes proposés ne s'applique à tous les polymères conducteurs et, ce qui est le plus important, tous les modèles proposés n'ont pas été validés. La conductivité intra-chaîne est favorisée par la forte compacité de l'assemblage des chaînes qui limite les torsions et favorise le recouvrement des orbitales π . Les sauts inter-chaînes sont favorisés par les contre-ions et ont des effets tridimensionnels.

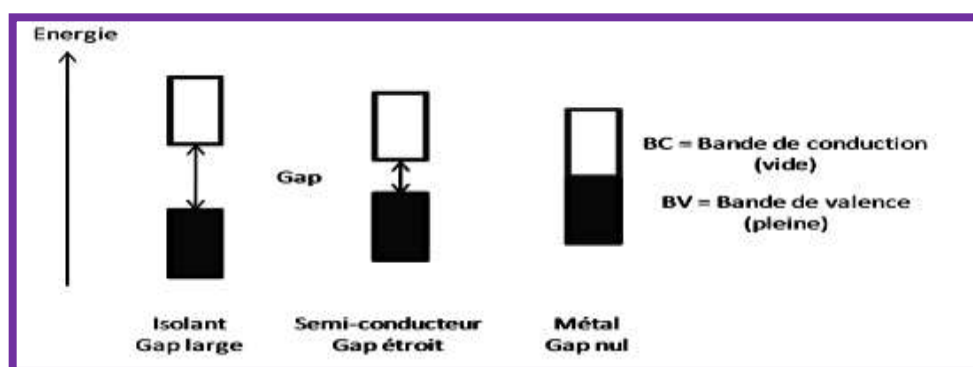


Figure I-3: Modèle de bandes des différents matériaux: Isolant, semi-conducteur et conducteur (métal) [14].

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

I-6. Structure électronique des polymères π -conjugués avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure I-4. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi

qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire [15, 16]. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par les deux bandes énergétiques.

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée.

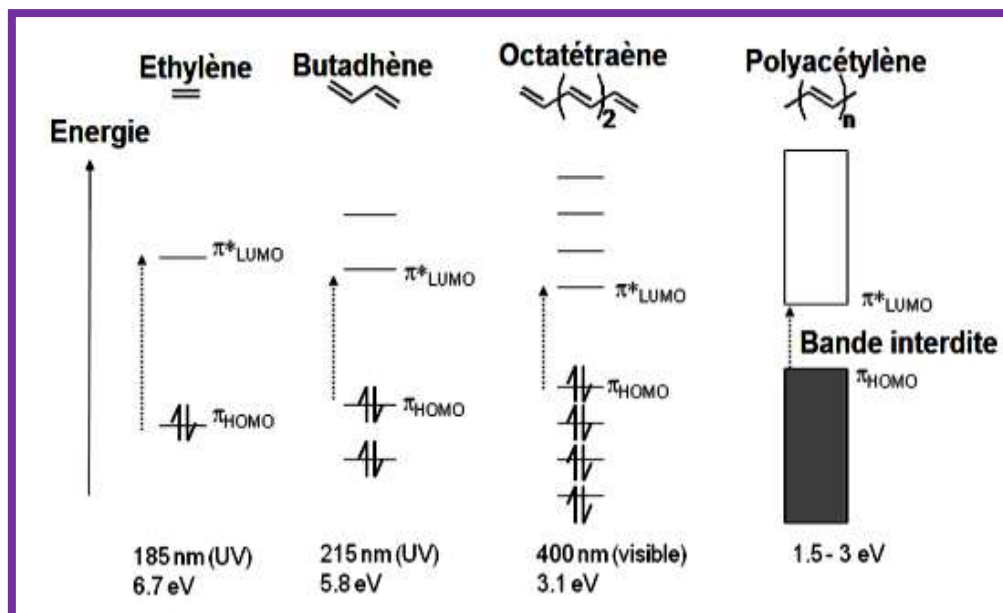


Figure I-4: Diagramme de l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires de différents molécules conjuguées [15].

I-7. Stabilité électrochimique des polymères conducteurs

Une corrélation entre la stabilité des polymères conducteurs, tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène, et leur potentiel d'électrode a été récemment décrit [17]. La stabilité électrochimique du PPy et PTh aux différents potentiels redox dans une solution aqueuse a été analysée. Les réactions reliées à la dégradation de la conductivité dans l'air ont été attribuées à une réaction d'hydrolyse pour le polypyrrole et à une réaction de réduction pour le polythiophène. Cependant, le mécanisme de cette instabilité (dégradation) a été très peu mentionné dans la littérature.

I-8. Différents méthodes de dopage

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes: dopage chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

I-8-1. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [18]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons π de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

I-8-2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [18].

I-8-3. Dopage photochimique

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ($h\nu$) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence poly(*p*-phénylène vinylène), poly(*p*-phénylène phénol) ou pas (Polyacétylène, polythiophène) [18].

I-8-4. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors

oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [18].

1-9. Domaine d'applications des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui ont été réservés aux semi-conducteurs inorganiques [19]. Parmi ces applications on peut citer:

- ❖ Adhésifs conducteurs, blindage électromagnétique, revêtements antistatiques, peintures conductrices, batteries rechargeables, nerfs et muscles artificiels [19];
- ❖ Equipements électriques et électroniques comme les condensateurs, les capteurs (chimiques, biochimiques, thermiques) [20];
- ❖ Diodes électroluminescentes (OLED organic light-emitting diode) et les revêtements anti-corrosion [21], transistors à effet de champs. [22-24], et cellules photovoltaïques [25]);
- ❖ Matrices polymères pour catalyse hétérogène; Laser polymère [26];
- ❖ Isolation de câbles à haute tension; Dispositifs électrochromes [27].

II) LA POLYANILINE (PANI)***II-1. Historique***

La Polyaniline (PANI) était connue depuis le début du 19^{ème} siècle sous le nom « noir d'aniline » (aniline black) [28]. Elle était utilisée pour teindre en noir les tissus en coton. Au début du 20^{ème} siècle, des travaux furent réalisés dans le but de déterminer la structure de la PANI [29]. Le noir d'aniline était considéré comme un octamère d'aniline dans différents états d'oxydation. Plus tard, il a été montré que l'oxydation de l'aniline sous certaines conditions donne un polymère.

En 1910, les travaux de Green et al. [30] déterminent la terminologie actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation. En 1987, MacDiarmid et al. [31], découvrent que la PANI est un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques pour des nombreuses applications. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur [32] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable [33].

II-2. Généralité sur la polyaniline (PANI)

La polyaniline (PANI) comme l'un des polymères conducteurs intrinsèques le plus intéressant, montre un comportement redox marqué. Dans un état réduit, elle est isolante et elle est conductrice dans son état partiellement oxydé. La conductivité est également affectée par le taux d'humidité, la morphologie et la texture du polymère, sa portée, le mode du dépôt et de la température et le degré de cristallisation [34]. La polyaniline dans sa forme base présente une conductivité électrique inférieure à 10^{-6} S/cm. La faible conductivité est limitée par la bande interdite (3,8 eV) entre les niveaux HOMO et LUMO. Il est possible de convertir par dopage la PANI en une forme conductrice. Elle vue de sa stabilité environnementale, sa facilité d'élaboration avec un coût relativement bas et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique [35].

Le terme polyaniline est généralement employé pour désigner une classe de polymères disposant de différents degrés d'oxydation (y) dont la forme de base est

composée d'une alternance d'unités réduites (y) et oxydées ($1-y$), quant au paramètre (n), il indique le taux de dopage. Les différents degrés d'oxydation sont directement liés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline. Elle peut exister sous différentes formes en passant de la forme complètement réduite ($y = 1$), à la forme complètement oxydée ($y = 0$) [36-38].

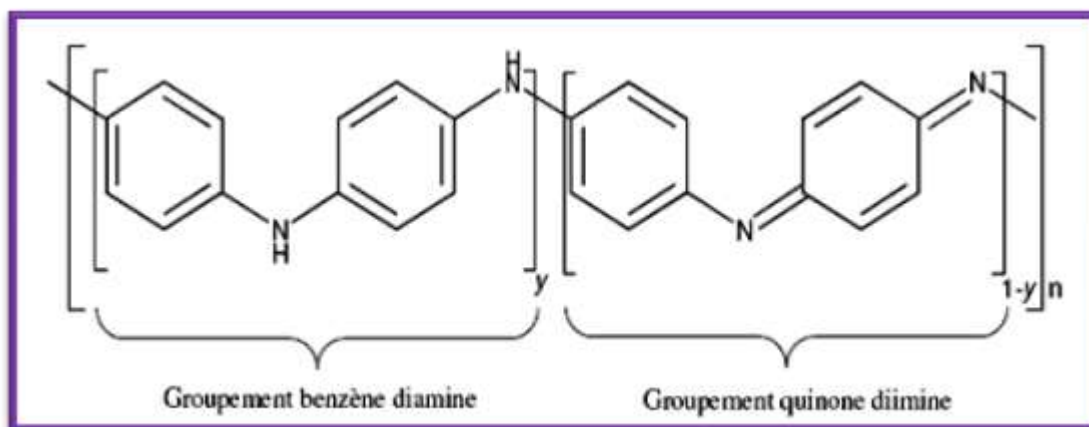


Figure I-5: Structure générale de la polyaniline (PANI)

II-3. Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

La polyaniline existe sous différentes formes, aux propriétés différentes, en fonction de la valeur de (y) dans la structure générale [39].

II-3-1. La polyaniline isolante (non dopée)

A l'état neutre, la polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'elle peut exister sous trois formes distinctes en fonction de son degré d'oxydation:

a) La polyaniline leucoéméraldine base: forme totalement réduite, constituée uniquement d'unités benzénoïde. Ce solide de couleur transparente (poudre blanche) réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine base [32].

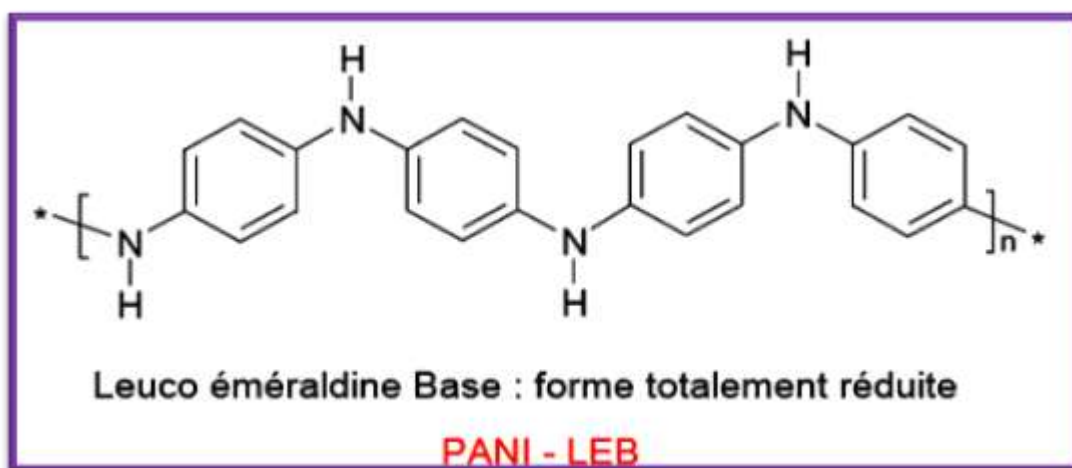


Figure I-6: Structure de la Leucoéméraldine Base (PANI-LEB): $y=1$,
forme totalement réduite.

b) La polyaniline pernigraniline base: elle est totalement oxydée, possédant uniquement des unités quinoïde. C'est un solide de couleur rouge (poudre rouge-pourpre), partiellement cristallin, subit facilement une dégradation de type hydrolytique à travers des scissions de chaîne [40].

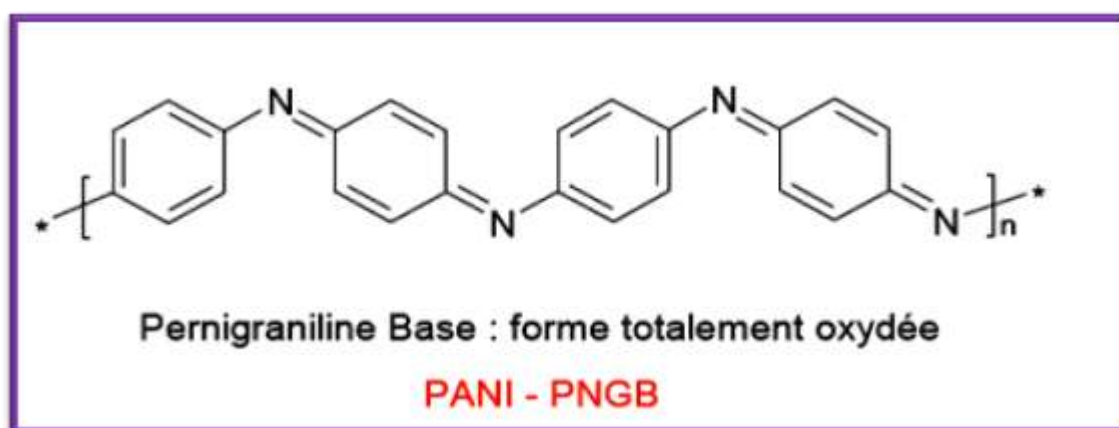


Figure I-7: Structure de la Pernigraniline Base (PANI-PNGB):
 $y=0$ forme totalement oxydée.

c). La polyaniline éméraldine base: L'éméraldine base est une forme semi-oxydée de la PANI, stable dans l'air et peut être stockée pendant de longues périodes sans changements chimiques. Elle est de couleur bleu foncé (poudre bleue foncé d'une brillance métallique), elle est stable autant chimiquement

que thermiquement [41]. L'éméraldine base est la forme qui suscite le plus grand intérêt. Son dopage permet d'obtenir un polymère électro-conducteur.

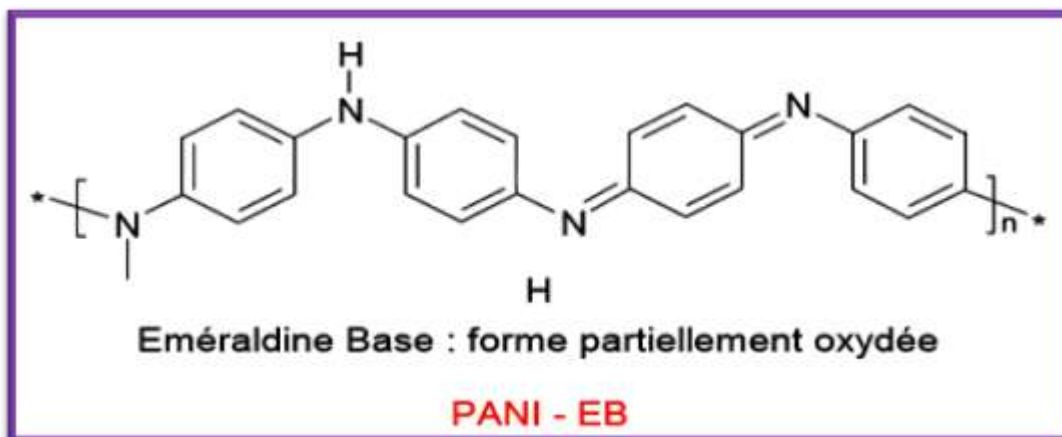
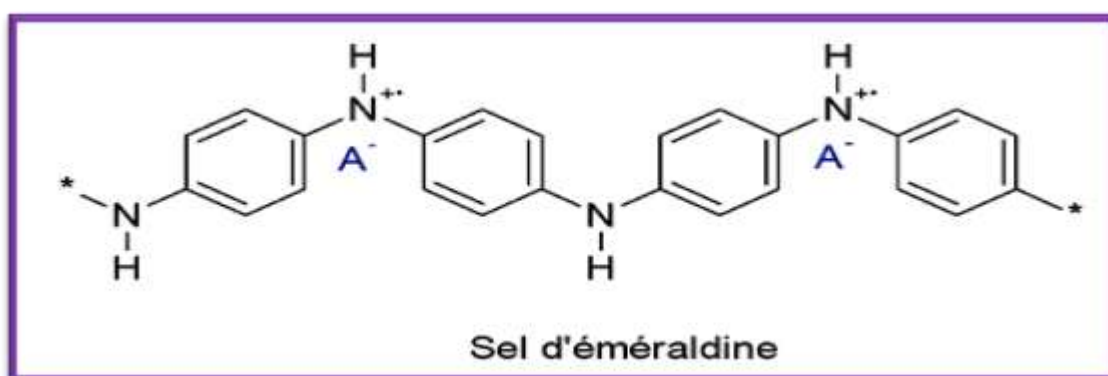


Figure I-8: Structure de l'éméraldine Base (PANI-EB):

$y=0,5$ forme partiellement oxydée.

L'éméraldine est la forme la plus étudiée de la polyaniline. C'est pourquoi dans la majorité des publications, les noms "polyaniline" et "éméraldine" sont utilisés de façon interchangeable. La polyaniline éméraldine base (PANI-EB) possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine", elle correspond à l'état d'oxydation $y = 0,5$ [31]. La PANI-EB est semi-conductrice et son gap est estimé de l'ordre de 1,4 eV [42].

II-3-2. La polyaniline conductrice (dopée): La forme conductrice de la polyaniline, est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation. Le sel de polyéméraldine est la seule forme conductrice de la polyaniline. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines à plusieurs centaines de S/cm [43] tout en gardant de très bonnes propriétés mécaniques.



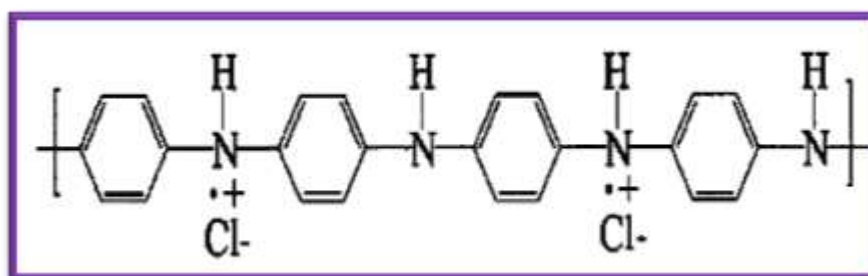


Figure I-9: Structure de l'Éméraldine Sel (ES).

Dans le tableau ci-dessous nous rassemblons les différentes formes de la polyaniline selon la valeur de degré d'oxydation (y):

Tableau I-1: Les différentes formes de polyaniline en fonction de la valeur de (y).

Valeur de y	Nom	Couleur	Conductivité ($S.cm^{-1}$)
1 (forme réduite)	Polyleucoéméraldine (base)	Transparent	$< 10^{-5}$
	Polyprotoéméraldine (base)		$< 10^{-5}$
0,5	Polyéméraldine (base)	Bleu	$< 10^{-5}$
	Polynigraniline		$< 10^{-5}$
0 (forme oxydée)	Polypernigraniline	Violet	$< 10^{-5}$
	Polyéméraldine (sel)	Vert	$< 10^{-5}$

La forme non dopée (isolante) de la polyaniline est souvent dite éméraldine base. Après dopage, on obtient des sels d'éméraldine. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline qui autorise plusieurs états réduits et oxydés qui influent sur les performances de la conductivité [44].

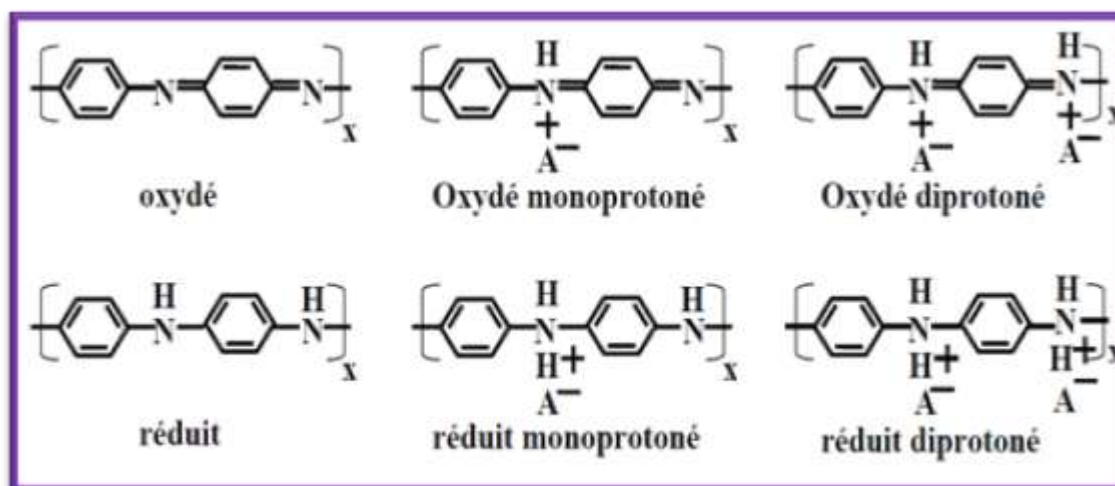


Figure I-10: Les différentes configurations des motifs de la polyaniline [44].

II-4. Méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est généralement, obtenue par oxydation directe de l'aniline ou par oxydation électrochimique dans des conditions acide.

II-4-1. Polymérisation chimique oxydative

La synthèse par voie chimique oxydante développée par MacDiamid et al. en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI [45]. C'est la méthode la plus ancienne et la plus connue pour la préparation de la polyaniline.

Dans leurs travaux, Cao et al. [46] ont montré que la dépendance du poids moléculaire de la polyaniline vis-à-vis de l'acidité du milieu réactionnel indique que deux processus en compétition contrôlent la synthèse: la polymérisation et la dégradation due à l'hydrolyse. La polymérisation de l'aniline dans les solvants organiques a été publiée [47], mais la réaction en solutions aqueuses à faible pH a été la plus étudiée.

Les effets de la température du milieu de réaction et de la concentration d'acide ont été également étudiés comme variables du procédé. Il s'est avéré que la température de polymérisation [48] a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur sa masse moléculaire [49]. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère-oxydant [50]. Il n'est pas nécessaire de réaliser la réaction à une température inférieure à $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ puisqu'au delà, les paramètres macromoléculaires du polymère diminuent.

Toutes ces études ont permis une grande avancée dans la maîtrise du processus de polymérisation de l'aniline [47]. Différents oxydants inorganiques tels que: KIO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 [51], K_2CrO_4 , KBrO_3 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [52] ont été testés. Les réactions ont été réalisées dans différents acides (HCl , H_2SO_4 , HClO_4).

L'aniline est d'abord polymérisée en pernigraniline, qui sera ensuite réduite en émeraldine par la réaction avec l'excès de monomère. L'utilisation d'agents réducteurs supplémentaires tels que FeCl_2 facilite la réduction de la pernigraniline. La polymérisation chimique oxydative de l'aniline à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en utilisant le HCl comme

acide et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant, peut être décrite par l'équation chimique suivante [53]:

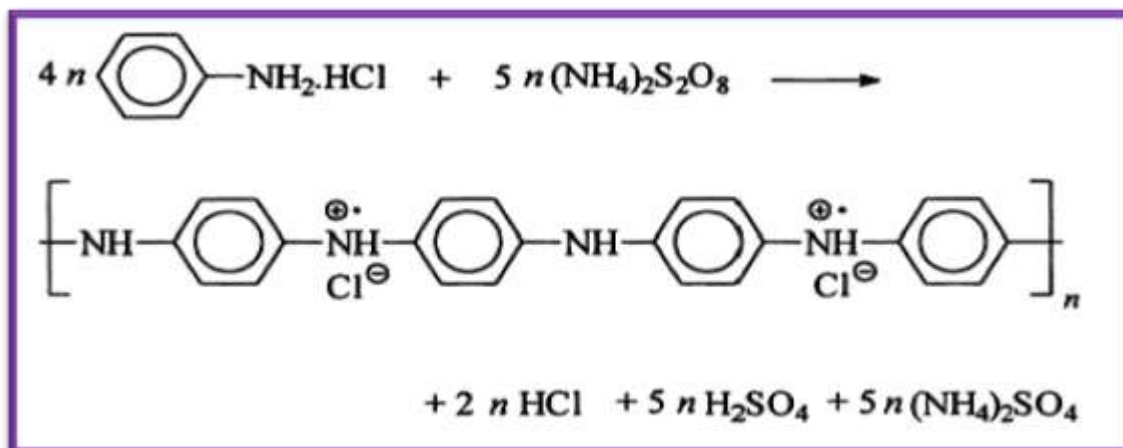


Figure I-11: L'oxydation du chlorhydrate d'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium conduit au chlorhydrate de polyaniline (éméraldine) [53].

II-4-2. Polymérisation électrochimique

Une méthode de synthèse concerne le recours à la voie électrochimique [54]. Les premiers travaux décrivant des polymérisations électrochimiques réussies d'aniline ont été publiés au début des années 1962 [55].

L'oxydation anodique a lieu généralement sur un métal noble qui est le plus souvent le platine; cependant d'autres électrodes ont été utilisées: Fer, Cu, Zn, Cr, Au, Pb, Pd, ainsi que les différentes formes de carbones: vitreux, pyrolytique, graphite et certains semi conducteurs. Des dépôts de la polyaniline ont aussi été réalisés sur des électrodes optiquement transparentes, constituées généralement de verre ou de films de polymères rendus conducteurs par des dépôts de platine, d'or ou d'oxyde d'indium et d'étain dopé [56]. La polymérisation électrochimique se fait selon l'équation suivante:



La polyaniline peut être synthétisée par voie potentiostatique [57], galvanostatique [58] ou par voltamétrie cyclique [59]. Dans la méthode voltamétrie cyclique, le produit est déposé couche par couche (film polymère) sur l'anode. La polymérisation électrochimique peut aussi être effectuée dans d'autres milieux tels que:

- solutions aqueuses à pH faible utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou H₂SO₄ [60- 63].
- systèmes composés de solvants organiques et sels inorganiques, c'est-à-dire lithium Perchlorate-acetonitrile [63,64].

L'oxydation anodique est liée aux différents avantages offerts par les méthodes électrochimiques par rapport aux méthodes chimiques classiques:

- Le produit de synthèse est facilement récupérable et n'a forcément pas besoin d'être extrait du mélange initial monomère-oxydant-solvant.
- La mise en œuvre opératoire ainsi que le contrôle des conditions de synthèse sont relativement faciles.
- On obtient des films homogènes, d'épaisseur et de structures contrôlées et reproductibles.
- Les méthodes électrochimiques offrent la possibilité de couplages à des méthodes physiques et spectroscopiques: UV-Visible, IR, Raman,..... Ainsi des informations peuvent être obtenues sur les propriétés, la cinétique et la thermodynamique de la réaction de polymérisation et la structure de la polyaniline [65].

Kitani et al. [66], dans leurs études sur l'influence de la nature de l'électrolyte lors du processus de formation du film, montrent que la polymérisation est de 2,7 à 2,8 fois plus rapide dans l'acide sulfurique que dans les acides, chlorhydrique, perchlorique et nitrique. Ce phénomène est dû à une structure poreuse et granulaire, plus facilement accessible à l'électrolyte, du polymère synthétisé en milieu sulfurique, par rapport à la structure compacte formée en milieu chlorhydrique et perchlorique [67].

La PANI peut aussi être synthétisé par voie solide. Dans cette méthode, la polymérisation de l'aniline est réalisée par un procédé mécano-chimique exempt de solvant en broyant le sel d'aniline avec l'oxydant [68].

*** Mécanisme d'électropolymérisation de la PANI**

Bien que la polyaniline puisse être synthétisé électrochimiquement, elle est souvent obtenue à partir de la solution aqueuse d'acide du monomère et d'un oxydant $[(\text{NH}_4)\text{S}_2\text{O}_8]$. Wei et al. [69] ont présenté le concept de la polymérisation en chaînes non classique pour la polymérisation de l'aniline et ont rapporté que les composés (toluidine et d'autres anilines alkyliques), dans lesquels le processus n'est ni à étape classique ni à polymérisation en chaînes classique. Le mécanisme proposé commence par l'oxydation du monomère en un radical cation. Les radicaux cations se dimérisent, formant le p-aminodiphenylamine, le N, N'-diphenylhydrazine, et la benzidine. L'oxydation de ces espèces dimères (à un potentiel d'oxydation inférieur à celui de l'aniline) rapporte les ions quinoidal correspondants au diimine. Les réactions entre ces ions quinoïdal et l'aniline fournissent l'étape de croissance de la polymérisation. Puisque les oligomères offrent des possibilités intéressantes d'oxydation à l'aniline, menant au polymère final [70].

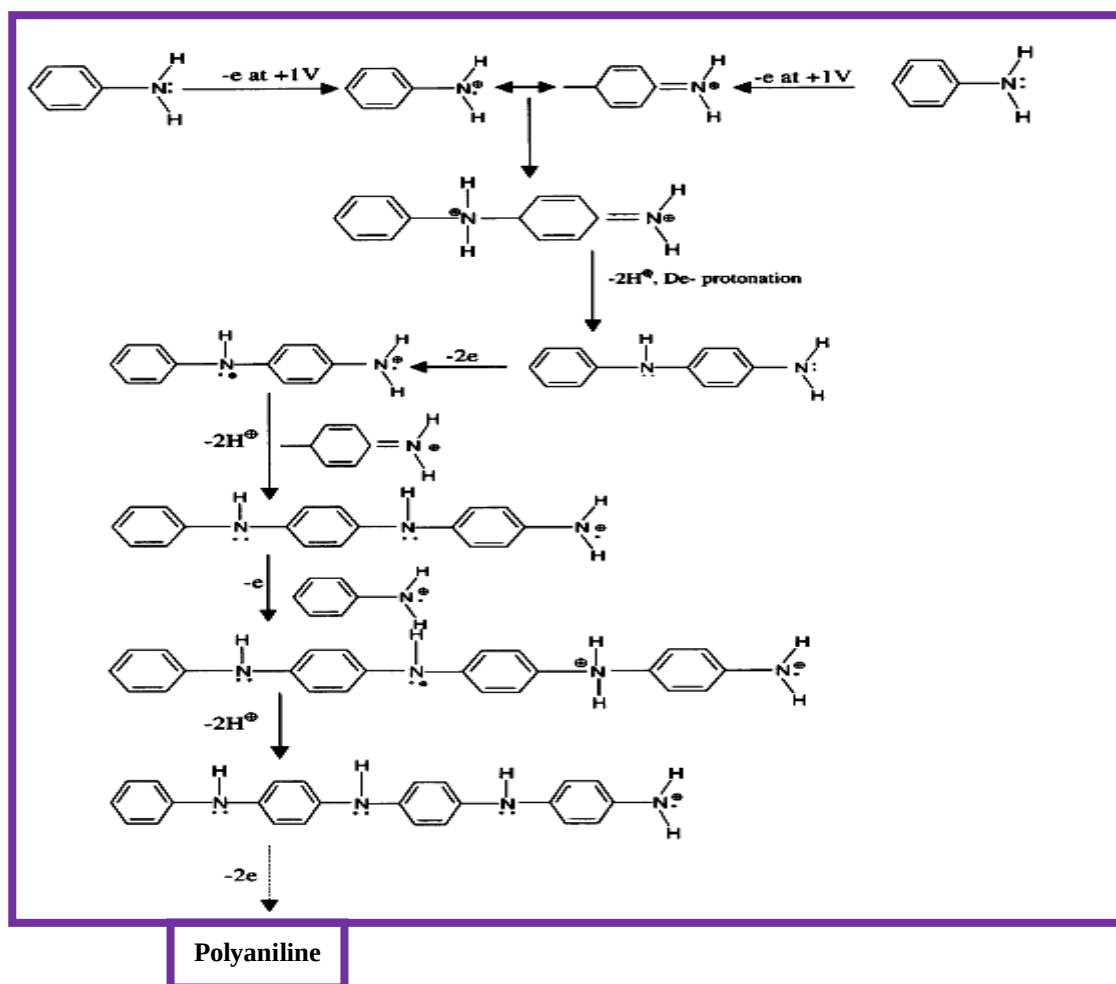


Figure I-12: Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline [71].

II-5. Dopage de la polyaniline

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer par l'oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'éméraldine base (PANI-EB) avec les réactions acide-base [17].

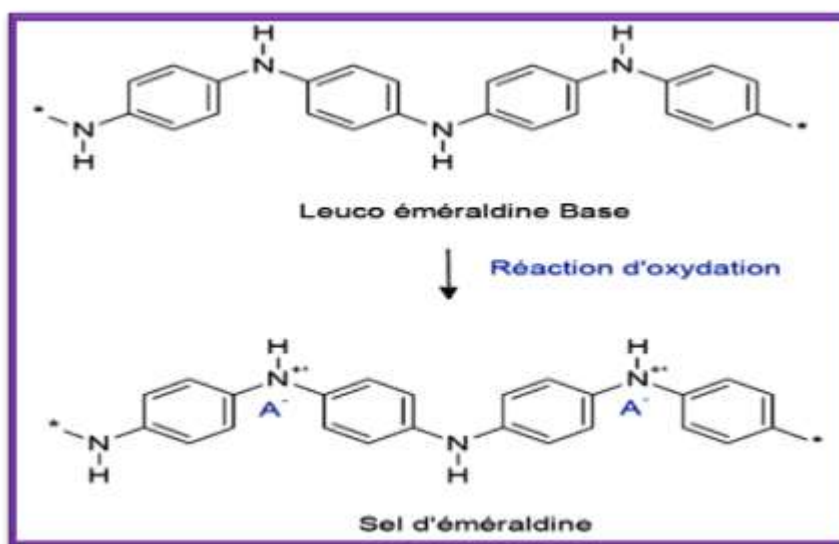


Figure I-13: Processus de dopage de la leucoéméraldine base par oxydation [17].

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide HA) et la base (la PANI-EB) et formation de charges partielles. Cette réaction est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline: pKa égaux à 2,5 et 5,5 attribués respectivement aux fonctions benzène amines et quinone imines de la PANI-EB. D'ailleurs, à cet effet, plusieurs études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines ($-N=$) de la structure. La macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. La présence de polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion A^- de l'acide chargé négativement, assurant ainsi l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée éméraldine sel (PANI-ES) [72].

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [17], seul le nombre d'électrons des orbitales π impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [73].

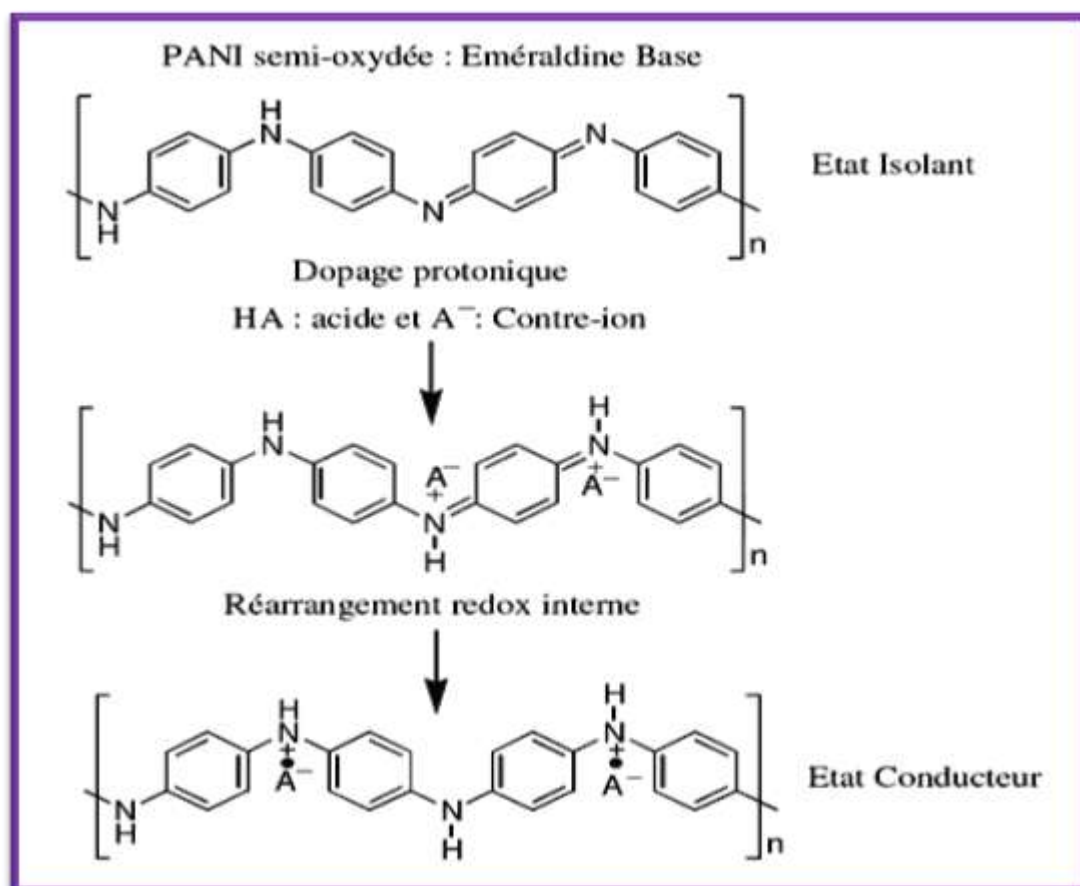


Figure I-14: Processus de dopage protonique de l'éméraldine base [72].

* Nature de dopant de la polyaniline

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [72, 74]. D'autres composés ont aussi été utilisés tel que: Les acides minéraux: l'acide sulfurique (H₂SO₄) [75], l'acide hydrofluorique (HF) [76], l'acide perchlorique (HClO₄) [77], etc; les acides organiques à faibles poids moléculaires: acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc [78]; les acides sulfoniques à longues chaines et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [79-81], acide méthane sulfonique (MeSA) [82], acide p-Toluene

sulfonique (PTSA), [83], acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA) [84], etc; les acides phtaliques [85], etc; et les esters des acides phosphoriques [86, 87].

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [88]. Les acides sulfoniques, par exemple, donnent à la polyaniline d'intéressantes propriétés en termes de solubilité et de stabilité thermique. En effet, lorsque ces acides sulfoniques ont un groupe alkyle à longue chaîne, ils peuvent plastifier la polyaniline en augmentant la séparation inter-chaîne et facilitent ainsi la pénétration des molécules du solvant dans le réseau des chaînes de polyaniline. En plus, ces chaînes alkyles peuvent agir comme un groupe compatible avec le solvant pour améliorer la solubilité du polymère [89].

Les gaps des polymères conjugués les plus étudiés sont indiqués sur le tableau ci-dessous.

Tableau I-2: Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.

Polymères conjugués	Gap (eV)	Polymères conjugués	Gap (eV)
Trans-polyacétylène	1,4-1,5	Poly(para-phénylène)	2,7
PANI-éméraldine base	1,4	Poly(para-phénylènevinylène)	2,5-2,7
PANI-pernigraniline	1,8-2	Polypyrrole	3,2
Polythiophène	2-2,1	PANI-leucoéméraldine base	3,8

II-6. Applications de la polyaniline

D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageuse car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modélisées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [21-23].

Avec le niveau élevé de la conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm⁻¹) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de

radiations électromagnétiques) [19, 90]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [24].

Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^4 [20].

III) OXYDE DE TITANE

Il existe de nombreux exemples de nanoparticules allant de celles à base de métaux (Ag, Au, Cu, Co, Fe, Ni, Pd...), via les semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge) et composés, jusqu'aux oxydes (TiO₂, ZnO, SnO₂...). Mills et al. [91] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et les ont classés par efficacité photocatalytique selon l'ordre décroissant suivant: TiO₂ > ZnO > CdS > WO₃ > SnO₂. Notre choix se porte donc sur le semi-conducteur TiO₂ du fait de sa grande activité photocatalytique, de sa stabilité thermodynamique dans les conditions expérimentales et surtout son coût raisonnable par rapport à celui des autres semi-conducteurs.

III-1. Présentation générale

Le dioxyde de titane (TiO₂) est une poudre blanche lumineuse, obtenue à partir de minerais de titane, qui a de fait le pouvoir de tout pigmenter [92]. Le dioxyde de titane peut être amorphe ou cristallisé. Le TiO₂ est un composé très stable chimiquement, fortement actives pour dégrader les composés organiques et pratiquement insoluble, car il est très inerte chimiquement, sauf dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique chauds. Le dioxyde de titane est utilisé en catalyse hétérogène comme photocatalyseur, dans les cellules solaires, il sert à la production d'hydrogène et d'énergie électrique.

L'oxyde de titane dominant est donc le rutile «TiO₂», de masse volumique 4,26 g/cm³, possède un point de fusion entre 1830-1850 °C, et un point d'ébullition de 2500 à 3000 °C. Il peut être préparé électrochimiquement en polarisant positivement une électrode de titane en plusieurs milieux tels que l'acide sulfurique, phosphorique ou dans d'autres milieux aqueux [93]. Les particules de TiO₂ constituant les poudres pigmentaires sont très stables chimiquement, fortement active, et de très petites tailles, ce qui leur confère un plus grand pouvoir couvrant, la taille optimale théorique pour les particules de pigments TiO₂ se situe entre 0,2 µm et 0,3 µm de diamètre. En cosmétique, des particules particulièrement fines, de l'ordre de 15 à 50 nm, sont introduites dans les écrans solaires.

III-2. Utilisation du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO₂) suscite un grand intérêt industriel, par sa stabilité chimique, sa non toxicité, son bas coût et de nombreuses autres propriétés additionnelles. Ses différentes propriétés font de ce composé l'un des matériaux les plus courants dans la vie de tous les jours [94]. Le dioxyde de titane est également utilisé comme pigment blanc dans les peintures et les cosmétiques, il sert également de revêtement optique, dans les céramiques et dans certains composants électroniques, on lui trouve des applications dans les batteries à base de Lithium et des composants électrochimiques. Il joue également un rôle dans la technologie des capteurs à oxygène et monoxyde de carbone, ceci grâce à la réactivité d'O₂ et CO sur ses défauts cristallographiques [95]. Il doit être étudié lorsque que l'on s'intéresse aux problèmes de biocompatibilité des implants et prothèses chirurgicales en titane [96].

Il peut par exemple être synthétisé sous la forme de produits très poreux avec une surface spécifique accrue et sa grande affinité avec de nombreuses molécules permet de fonctionnaliser facilement sa surface. De part son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques. Le TiO₂ est aussi utilisé avec succès pour des applications à la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant [97]. Son non toxicité, sa biocompatibilité avec le corps humain et sa bioactivité expliquent le fait qu'il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et/ou renforcer mécaniquement les implants osseux [98].

III-3. Structures cristallines du TiO₂

Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur qui présente naturellement différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Il est également possible, à certaines conditions de pression et de température, d'obtenir un grand nombre de formes de TiO₂ qui peuvent présenter une non-stoechiométrie en oxygène de type (TiO_{2-x}) [99]. Deux facteurs vont principalement conditionner l'apparition et/ou la stabilisation d'une ou plusieurs phases différentes de TiO₂: la taille et l'état de surface des cristallites.

III-3-1. Le rutile

Le rutile, forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des individus jaunes ou noirs. Le rutile (TiO₂) est l'oxyde le plus stable des oxydes de titane il est thermodynamiquement stable en présence d'eau et de solutions aqueuses et il est insoluble dans les milieux acides, alcalins ou organiques [100]. La structure rutile est constituée d'un réseau tétraédrique de cations. Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO₆ partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti³⁺, la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti³⁺ – anion – Ti⁴⁺ [101].

III-3-2. L'anatase

L'anatase, montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700 °C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline est tétraédrique allongée dans laquelle les octaèdres TiO₆ sont uniquement liés entre eux par les arêtes. Zhang et al. ont montré que l'anatase est la forme la plus stable quand la taille des grains est inférieure à 14 nm [102]. Pour finir, le TiO₂ sous sa forme cristalline anatase est en particulier considéré comme l'oxyde semi-conducteur présentant la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique (taux de réaction en mole par seconde) [103].

L'anatase a une bande interdite de l'ordre de 3,23 eV et absorbe à la longueur d'onde maximale de 384 nm, alors que le rutile a une bande gap de l'ordre de 3,02 eV et absorbe à la longueur d'onde maximale de 411 nm [104]. Le potentiel d'un électron situé dans la bande de conduction est d'environ 0,1 V par rapport à l'ESH (Électrode Standard à Hydrogène.).

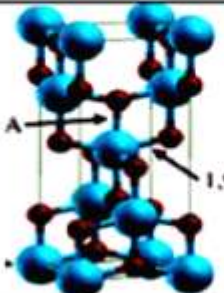
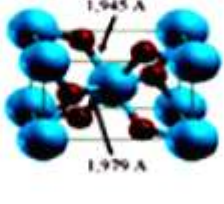
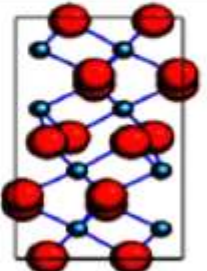
III-3-3. La brookite

La brookite est également une phase métastable, mais elle est peu abondante et difficile à synthétiser. La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures.

III-4. Caractéristiques structurales du TiO₂

Les trois variétés allotropiques principales de TiO₂ (anatase, rutile, brookite), (dont les caractéristiques structurales sont présentées dans le tableau I-3) sont constituées d'octaèdres de TiO₆. Ce sont les distorsions plus ou moins marquées des octaèdres et les modalités d'enchainements de ces derniers qui sont à l'origine de la différenciation entre les phases. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase [105]. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite.

Tableau I-3: Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du TiO₂. Les sphères rouges représentent les ions O et les sphères bleu, les ions Ti.

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille	a = b = 3,784 Å c = 9,515 Å	a = b = 4,594 Å c = 2,959 Å	a = 9,184 Å b = 5,447 Å c = 5,145 Å
Groupe d'espace	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /nnm	Pbca
Nombre de motifs par maille	4	2	8
Maille élémentaire			
Coordinnence		CN(Ti) = 6 CN(O) = 3	
Longueurs de liaison Ti-O	1,937 Å (4) 1,965 Å (2)	1,949 Å (4) 1,980 Å (2)	1,87~2,04 Å (6)
Angles de liaison	77,7° 92,6°	81,2° 90°	77°~105°

La formation d'une forme plutôt qu'une autre dépend de la température et de la pression lors de la formation de celui-ci. On peut retenir qu'à pression atmosphérique, c'est la forme anatase qui est majoritairement formée à basse température. Pour des températures comprises entre 600 et 850°C, c'est la phase « haute température », c'est-à-dire la phase rutile qui se forme. La phase brookite, se formant sous certaines conditions de pressions, n'a été que très peu étudiée [106]. Les trois phases à basses pressions du TiO₂ (rutile, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, nanotubes, nano-bâtonnets, fils nanométriques, films minces ou de structures nano-poreuses [107-110].

III-5. Propriétés du dioxyde de titane

III-5-1. Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques du dioxyde de Titane varient selon le polymorphe étudié. Le TiO₂ est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile, de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm); 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [111]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Ces propriétés optiques ainsi que son non toxicité permettent au TiO₂ d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires [112,113].

De plus le TiO₂ est un matériau avec un indice de réfraction élevé et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique [114-116]...). Le tableau ci-dessous rassemble quelques propriétés du TiO₂.

Tableau I-4: Propriétés électroniques et optiques du TiO₂.

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Densité	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700
Energie du gap /eV	3,05	3,20	3,14

Les propriétés électroniques du semi-conducteur peuvent être influencées non seulement par la forme cristallographique, mais par la taille des cristallites [117-121]. Le seuil de la bande d'absorption est déplacé vers les longueurs d'onde plus courtes pour les plus petites particules [119, 122]. Il a été également montré que l'anatase est la forme la plus active en photocatalyse.

III-5-2. Propriétés chimiques et électrochimiques

Le titane est un métal «valve» car il a la propriété de former spontanément ou sous polarisation anodique un film protecteur à la surface du métal. C'est un film passivant, thermodynamiquement stable quelque soit le pH en présence de solutions aqueuses non complexantes, et le diagramme de Pourbaix [123] représenté sur la figure I-15 montre bien que le titane présente bien un large domaine de passivation.

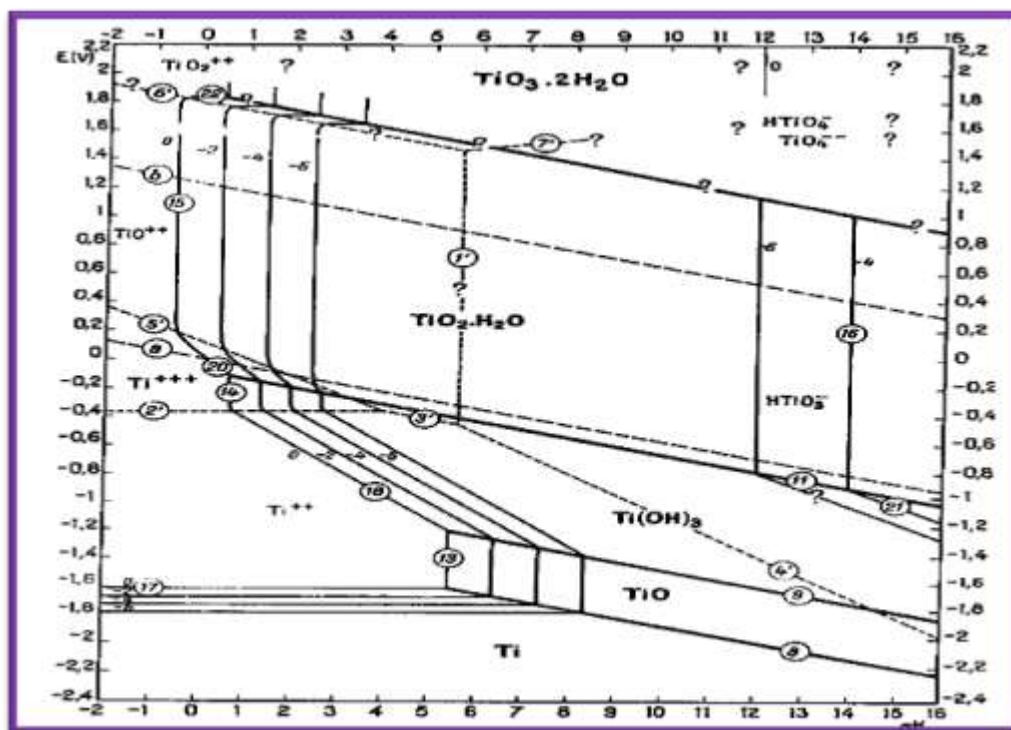
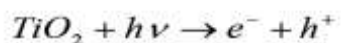


Figure I-15: Diagramme tension-pH, du titane d'après Pourbaix [123].

Quoique n'étant pas un métal noble, il présente aussi une très bonne teneur à la corrosion dans les solutions acides ou basiques.

III-5-3. Propriétés photo-induites

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO₂ sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [124]. Lorsqu'un semi-conducteur reçoit un photon d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite (TiO₂ anatase: $h\nu > 3,2 \text{ eV}$, $\lambda < 380 \text{ nm}$), le photon va être absorbé. Les électrons (e^-) de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, ce qui s'accompagne de la formation de trous (h^+) dans la bande de valence. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques.



Les propriétés photo-induites du TiO₂, préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, ont ainsi été étudiées pour de multiples applications [125-127]. Les photoélectrons peuvent être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires, ou encore déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multi-étapes [14]. Dans les dernières décennies, les poudres de TiO₂ photocatalytiques en suspension liquide ont fait l'objet d'un intérêt toujours croissant.

Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique du CN⁻ en milieu aqueux [128], les études se sont multipliées ouvrant de nouvelles voies de prospection des propriétés photocatalytiques du TiO₂. L'activité photocatalytique du TiO₂ est dorénavant un processus bien connu généralement employé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Un exemple particulier d'application repose sur la décomposition photocatalytique de polluants organiques de surface, mécanisme qui a donné lieu au fameux concept de «surface autonettoyante» [125].

Une réaction photocatalytique simplifiée est schématisée dans la figure ci-dessous.

Comme mentionné précédemment, la photogénération des porteurs de charge (e^-/h^+) et les réactions photocatalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinaisonnés. Dans des semi-conducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau

photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (D) ou accepteuses (A) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses, tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses [39].

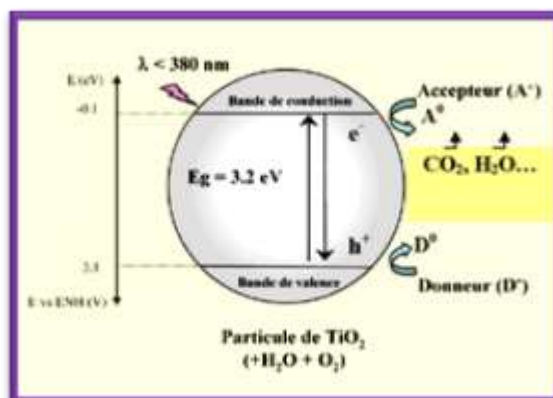


Figure I-16: Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 anatase.

VI) MATERIAUX COMPOSITES

Il est connu qu'en mélangeant des matériaux organiques et inorganiques, ils restent toujours séparés de part à la faible solubilité des polymères conducteurs et l'énergie de surface élevée des nanoparticules inorganiques. D'où la nécessité de la formation d'une forte interaction physique ou chimique qui s'établit par la polymérisation in-situ du polymère organique en présence des particules inorganiques. Ceci entraîne la formation des composites ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux précurseurs.

Des mélanges avec des polymères plastiques comme le polyéthylène téréphtalate ont amélioré les propriétés mécaniques de ces polymères. Les polymères conducteurs sont utilisés dans la fabrication des cellules solaires hybrides (organique/inorganique) [129], les cellules photovoltaïques organiques [130] et les cellules à pigment photosensible (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cell) avec l'oxyde de titane TiO_2 , un semi-conducteur de type n ayant un spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet [131]. Il a été démontré que des couches successives de la PANI et de TiO_2 formant hétérojonctions p-n sont de bons candidats pour les applications photovoltaïques. Les hétérojonctions hybrides p-n basées sur la PANI, employée comme un conducteur de trous, et le TiO_2 ont été intensément étudiées en raison de leur faible coût et la facilité de fabrication.

VI.1. Polymérisation des matériaux composites

La polymérisation a été constaté que les composites ainsi formés présentent une forte interaction entre les deux constituants [132]. Dans ce type de polymérisation, les nanoparticules de TiO_2 présentent un effet de nucléation ce qui en résulte la formation d'une couche de la PANI autour de l'oxyde de titane [133]. Une phase d'intercalation existe ainsi entre les particules organiques et inorganiques [134]. En modifiant la surface des nanoparticules du TiO_2 pour préparer du SAM- TiO_2 (Self-Assembled Monolayer deposition) comme première étape, la PANI est greffé sur leur surface par la méthode d'oxydation. La modification de la surface de l'oxyde de titane est réalisée afin d'assurer la formation des liaisons chimiques et d'où des composites stables. Ces composites ont une meilleure absorption dans le visible ce qui les rend des bons

candidats pour la dégradation photocatalytique du méthyle orange [135]. La création des liaisons de types physiques et/ou chimiques est essentielle afin de produire des composites présentant des propriétés différentes de celles de leurs constituants. Le dopage de l'aniline avec de l'acide salicylique en présence des particules de TiO_2 pour la formation des composites aboutit à des microsphères de PANI- TiO_2 . Les microsphères creuses de la PANI sont remplies par des nanoparticules de TiO_2 [136].

L'addition des surfactants dans la solution où se déroule la polymérisation entraîne l'augmentation de la quantité du polymère, l'amélioration de sa stabilité thermique et de sa conductivité électrique [137]. La méthode des micelles inverses, utilisant un surfactant avec le hexaméthylène (un solvant non-polaire) dans l'eau, conduit à la formation des structures assimilables à celles des hérissons de mer [138]. Après la polymérisation de l'aniline avec les nanoparticules de TiO_2 , l'irradiation du composite avec du Co en résulte des bâtonnets submicroniques de PANI- TiO_2 ayant un diamètre entre 0,2 et 0,5 μm [139].

VI-2. Propriétés des matériaux composites

VI-2-1. Propriétés physiques et chimiques

Les composites de PANI- TiO_2 synthétisés suivant la méthode de polymérisation chimique avec du TiO_2 colloïdal, ne perdent pas leur couleur et par suite leurs propriétés de conduction électrique, ce qui entraîne leur utilisation dans des applications anti-électrostatique sous conditions agressives [140]. Pour une concentration de TiO_2 plus élevée, la conductivité diminue à cause du blocage du chemin de conduction par les particules de TiO_2 . En plus, le constant diélectrique augmente avec l'augmentation de la quantité du TiO_2 [141]. Mélangeant les composites de PANI- TiO_2 dans une matrice de polymère plastique, des couches peuvent être déposées et utilisées comme matériaux d'anticorrosion. L'inhibition de la corrosion est générée par trois phénomènes: amélioration des propriétés de la barrière, le comportement électrolytique de la PANI et la formation des jonctions p-n [142].

Le changement rapide des propriétés électriques des composites en présence de certains gaz ou solvants leur rend des capteurs. Ainsi l'impédance des couches de composites de PANI- TiO_2 varie avec la concentration du vapeur de méthanol [143]. En formant des jonctions p-n avec des couches minces de PANI et TiO_2 , les caractéristiques

I-V décroissent avec l'augmentation des concentrations des gaz de pétrole liquéfiés [144]. Les composites ont ainsi une activité photo-catalytique supérieure à celle du TiO_2 . Cette activité est assurée par la séparation des paires électron-trou puisque les niveaux d'énergie de la PANI et du TiO_2 sont bien adaptés [145, 146].

Le TiO_2 est bien connu pour ces propriétés photo-catalytiques cependant il absorbe seulement dans l'UV due à sa large bande gap, ce qui n'est pas très efficace puisqu'on reçoit du soleil seulement 5% de cette radiation. Par suite il est nécessaire d'améliorer l'absorption de l'oxyde de titane dans le domaine visible. Ceci peut être réalisé par l'incorporation de la PANI. Pour des applications capacitives, la polyaniline doit avoir une aire surfacique élevée ce qui produit une habilité à stocker une charge et un processus rapide de charge et décharge. Ceci est réalisable avec les composites. Les nanoparticules de TiO_2 réduisent la dégradation électrochimique de la PANI ce qui entraîne son utilisation comme électrode [147].

VI-2-2. Propriété photovoltaïque

Kim et al ont préparé des composites avec le polypyrrole et le TiO_2 qui peuvent être utilisés comme des cellules solaires. Ils ont remarqué qu'avec l'augmentation de la quantité du polymère, le rendement des cellules augmente. Cependant, la photo-tension et courant maximaux étaient de 868 mV et $26,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement, sous une illumination de $\frac{1}{4}$ soleil [129]. Pour montrer l'existence des jonctions p-n dans les composites de PANI- TiO_2 , Han et al ont irradié une pastille avec de la lumière UV et ont constaté que leur conductivité électrique augmente avec le temps d'irradiation et reprend sa valeur initiale sous condition d'obscurité [148].

Pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques, l'électrodéposition des composites de PANI- TiO_2 a été effectué sur du graphite ou de l'acier inoxydable. Les couches du composite ont une réponse photo-électrochimique lorsqu'elles sont illuminées par une lampe Xe [149]. La méthode consistant à mettre en contact des films de la PANI et du TiO_2 et le film de TiO_2 est déposé par «spin-coating» de la solution sol-gel sur une électrode en ITO. La solution de la polyaniline a été injectée entre les électrodes en ITO par capillarité et la structure de la cellule est présentée dans la figure ci-dessous. Par suite des hétérojonctions se forment entre la PANI (p) et le TiO_2 (n). Les caractéristiques courant-tension de la cellule sont assimilables à celle d'une diode. Sous

illumination d'intensité environ 0,5 soleil, la densité de courant en court-circuit et la tension en circuit ouvert sont de $45,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 387 mV respectivement [150,151].

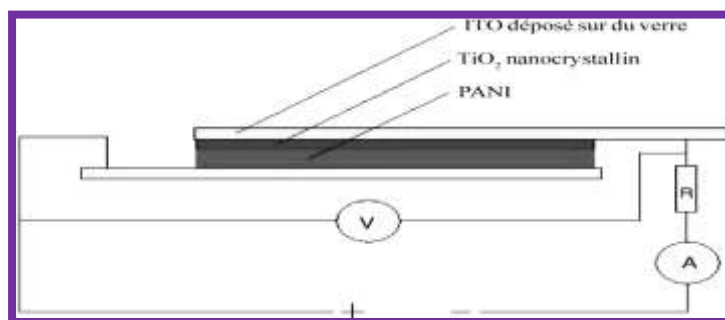


Figure I-17: Dispositif photovoltaïque hybride formé des couches du TiO_2 et de la PANI déposées sur des électrodes transparentes d'ITO [150].

Les films sous illumination, présentent une réponse stable mais lent avec une augmentation du photo-courant du 0 jusqu'à $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, un courant très faible si comparé à celui obtenu par des hétérojonctions de PANI- TiO_2 . Ceci peut être dû à la faible épaisseur de la couche ce qui entraîne la recombinaison de surface des paires électron-trou [152]. La conductivité et la mobilité élevées des charges dans la PANI assurent l'existence des chemins conducteurs et réduisent la recombinaison des excitons [153].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun.; 16 (1977) 578.
- [2] A. J. Heeger, Reviews of Modern Physics; 73 (2001) 681-700.
- [3] A. J. Heeger, Synthetic Metals; 125 (2002) 23-42.
- [4] A. G. MacDiarmid, Synthetic Metals; 125 (2001) 11-22.
- [5] E. Rainer. Martin, Florence Geneste, Robert Riehn, Beng Sim Chuah, Franco Cacialli, B. Andrew. Holmes, H. Richard. Friend, Synthetic Metals; 119 (2001) 43-44.
- [6] Parveen Saini, Manju Arora, "New Polymers for Special Applications", book edited by Ailton De Souza Gomes, Chapter 3 (2012) 72-112.
- [7] S. Etienne, L. David; Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris; (2002).
- [8] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer, P. Decroly; Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, Traité des matériaux, Tome 14, presses Polytechniques et Universitaires Romandes; (2001) 275-388.
- [9] T. A. Stockheim and J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, Third Edition, ed. C. Press., New York; (2007).
- [10] S. A. Wilson, R. P. J. Jourdain, Q. Zhang, R. A. Dorey, C. R. Bowen, M. Willander, Q. U. Wahab, M. Willander, S. M. Al-hilli, O. Nur, E. Quandt, C. Johansson, E. Pagounis, M. Kohl, J. Matovic, B. Samel, W. van der Wijngaart, E. W. H. Jager, D. Carlsson, Z. DjinoVIC, M. Wegener, C. Moldovan, R. Iosub, E. Abad, M. Wendlandt, C. Rusu, K. Persson, Materials Science and Engineering: R: Reports; 56 (2007) 1-129.
- [11] P. G. Pickup, Modern Aspects of Electrochemistry, édité par R. E. White, J. Bockris, B. E. Conway, Kluwer Academic/Plenum Publishers; 33 (1999) 549-597.
- [12] C. Prasanna, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach, ed. Springer. Kluwer Academic Publisher; (1999) 720.
- [13] R. Payerne, P. Rannou, D. Djurado, F. Genoud, J. P. Travers, Synthetic Metals; 152 (2005) 193-196.
- [14] P. Edwards, V. Kuznetsov, D. Slocombe, Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition) From Elements to Applications; (2013) 153-176.
- [15] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique; E1 862 (2002) 1-20.
- [16] J. Cornil, J. L. Bredas, Advanced Materials; 7 (1995) 295-297.
- [17] Y. Li, R. Qian, Synthetic Metals; 53 (1993) 149-154.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [18] A. Pron, P. Rannou, Progress in polymer science; 27 (2002) 135-190.
- [19] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in Polymer Science; 34 (2009) 783-810.
- [20] M. Rahaman, T. K. Chaki, D. Khastgir, Composites Science and Technology; 72 (2012) 1575-1580.
- [21] B. Wessling, Synth. Met.; 93 (1998) 143-154.
- [22] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Advanced materials; 15 (2003) 917.
- [23] A. Babel, S. A. Jenekhe, Journal of Physical Chemistry; B 107 (2003) 1749.
- [24] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Masearo, A review of recent advances, IBM Journal of Research and Development; 45 (2001) 11.
- [25] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Synth. Met.; 156 (2006) 721-723.
- [26] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, Polymer lasers: recent advanced Materials Today; 7 (2004) 28-35.
- [27] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, Adv. Mater.; 15 (2003) 855.
- [28] H. Latheby, B. M., A. M, D. Ph., J. Chem. Soc.; 15 (1862) 161.
- [29] A. G. MacDiarmid, J. C., Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, J. R. Krawczyk, R. J. Mammone, S. L. Mu, N. L. D. Somarisi, W. Wu, Polym. Prepr.; 24 (1984) 248.
- [30] A. G. Green, A. E. Woodhead, Journal of the Chemical Society, Transactions; 97 (1910) 2388-2403.
- [31] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, Synthetic Metals; 18 (1987) 285-290.
- [32] A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Synthetic Metals; 29 (1989) 141-150.
- [33] A. Hugot-Le Goff, M. C. Bernard, Synthetic Metals; 60 (1993) 115-131.
- [34] R. Patil, Y. Harima, K. Yamashita, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, J. Electroanalytical Chemistry; 518 (2002) 13-19.
- [35] T. Lindfors, A. Ivaska, J. Electroanalytical Chemistry; 535 (2002) 65-74.
- [36] Wu-Song, Brian, D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc.; A 82 (1986) 2385-2400.
- [37] L. H. C. Mattoso, A. G. MacDiarmid, The polymer materials encyclopedia; (1996).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [38] J. G. Masters, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*; 41-43 (1991) 715-718.
- [39] R. Patil, Y. Harima, K. Yamashita, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, *J. Electroanalytical Chemistry*; 518 (2002) 13-19.
- [40] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*; 88 (1989) 317.
- [41] M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Bull. Am. Phys. Soc.*; 31 (1986) 582.
- [42] J. L. Brédas, *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure* Editions, W. R. Salaneck, I. Lundström; (1993).
- [43] D. N. Debarnot, F. P. Epailard, *Analytica Chimica Acta*; 1 (2003) 475.
- [44] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*; 13 (1986) 193.
- [45] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, *Synth. Met.*; 18 (1984) 285.
- [46] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polymer*; 30 (1989) 2305-2311.
- [47] A. Boyle, J-P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Physics*; 30-31 (1992) 256-265.
- [48] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Proke, M. Helmstedt, P. Holler, *Synthetic Metals*; 96 (1998) 55-61.
- [49] P. N Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, A. M. Kenwright, *Polym.*; 3411 (1996).1537.
- [50] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synthetic Metals*; 24 (1988) 193-201.
- [51] I. Szdenkova, M. Tobolokovam, J. Stejeskal, *Polymer. Deg. Stad.*; 11 (2004) 193.
- [52] P. Sait, D. H. Vilca, C. Barbero, M. C. Miras, A. J. Motheo. *J. Polym .Europeans*; 40 (2004) 1445-1450.
- [53] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure and Applied Chemistry*; 74 (2002) 857-867.
- [54] H. Okamoto, M. Okamoto, T. Kotaka, *Polymer*; 39 (1998) 4359-4367.
- [55] D. M. Mohilner, R. N. Adams, Jr. W. J. Argersinger; *J. Am. Chem. Soc.*; 84 (1962) 3618.
- [56] E. M. Genies and C. Tsinsavis, *Electroanal. Chem.*; 195 (1985) 109.
- [57] B. P. Jelle, *Electrochimica Acta*; 37 (1992) 1377.
- [58] Kobayashi, T. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*; 161 (1984) 419.
- [59] K. Koziel, M. Lapkowski, *Synth. Met.*; 55 (1993) 1101.
- [60] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*; 111 (1980) 111.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [61] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*; 177 (1984) 293.
- [62] B. Wang, J. Tang, F. Wang, *Synth. Met.*; 13 (1986) 329.
- [63] A. Watanabe, K. Mori, M. Mikuni, Y. Nakamura, M. Matsuda, *Macromol.*; 22 (1989) 3323-3327.
- [64] K. Teshima, K. Yamada, N. Kobayashi, R. M. Hirohashi, *J. Electroanal. Chem.*; 426 (1997) 97.
- [65] E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsinsavis, *Synth. Met.*; 36 (1990) 139.
- [66] A. Kitani, J. Yano, Y. Hiromoto, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 57 (1984) 2250.
- [67] P. Nunziante, G. Pistoia, *Electrochem. Acta*; 34 (1989) 223.
- [68] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, *Materials Chemistry and Physics*; 90 (2005) 367-372.
- [69] Y. Wei, C. Yang, G. Wei, G. Feng, *Synthetic Metals*; 84 (1997) 289-291.
- [70] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, A. Ludviksson, in *Chemistry of Advanced Materials*, ed. L. V. Interrante and M. J. Hampden-Smith, Wiley, New York; 76 (1998).
- [71] A. M. P. Hussain, A. Kumar, *Bul. Mater. Sci.*; 329-334 (2003) 26.
- [72] J. Stejskal, I. Spurina, *Pure Appl. Chem.*; 77 (2005) 815-826.
- [73] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Progress in Polymer Science*; 23 (1998) 277-324.
- [74] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*; 74 (2002) 857-867.
- [75] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synthetic Metals*; 26 (1988) 383-389.
- [76] M. Łapkowski, *Synthetic Metals*; 35 (1990) 169-182.
- [77] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, *Synthetic Metals*; 101 (1999) 752-753.
- [78] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, *Materials Chemistry and Physics*; 89 (2005) 1-5.
- [79] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, *Synthetic Metals*; 68 (1995) 207-211.
- [80] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, *Synthetic Metals*; 84 (1997) 777-778.
- [81] Y. F. Nicolau, P. M. Beadle, E. Banka, *Synthetic Metals*; 84 (1997) 585-586.
- [82] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*; 69 (1995) 171-172.
- [83] V. I. Krinichnyi, S. V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, *Synthetic Metals*; 156 (2006) 1368-1377.
- [84] Y. Cao, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*; 52 (1992) 193-200.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [85] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synthetic Metals*; 114 (2000) 125-131.
- [86] A. Pron, J-E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska, *Synthetic Metals*; 57 (1993) 3520-3525.
- [87] A. Proń, W. Łużny, J. Laska, *Synthetic Metals*; 80 (1996) 191-193.
- [88] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synthetic Metals*; 69 (1995) 85-92.
- [89] T. E. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne, A. Pron, *Macromolécules*; 33 (2000) 2107-2113.
- [90] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli. *Synt. Met.*; 156 (2006) 1249-1255.
- [91] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chemical Society Reviews*; 22 (1993) 417-425.
- [92] ECN, Titanium dioxide, *European Chemical News*; 72 (1917), 19 (2000).
- [93] M. J. Donachie, *Titanium: A Technical Guide*, ASM International, Metals Park, Ohio; (1988).
- [94] O. Carp, C. L Huisman, A. Reller, *Prog. Sol. Sta. Chem.*; 32 (2004) 33.
- [95] P. K Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R Patton, B. Chwierothe, Z. Liang, P. Gauma, M. Mills, S. Akbars, *Journal of Physical Chemistry*; B 103 (1999) 4412-4422.
- [96] L. Zhu, X. Ye, G. Tang, N. Zhao, Y. Gong, Y. Zhao, J. Zhao, X. Zhang, *Journal of Biomedical Materials Research*; 78 (2006) 515-522.
- [97] N. Kumazawa, M. Rafiqul Islam, M. Takeuchi, *J. Electroanal. Chem.*; 472 (1999) 137.
- [98] Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, *Surf. Coat. Tech.*; 156 (2002) 295.
- [99] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison, *Physical Review*; B 65 (2002) 1-15.
- [100] R. Rohmer, M. Foex, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, P. Pascal (Ed), Tome XII, Paris; 281 (1958).
- [101] H. Roux, L. Glasser, *Journal of Materials Chemistry*; 7 (1997) 843-851.
- [102] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*; 8 (1998) 2073.
- [103] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.*; 25 (1996) 61.
- [104] K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*; 25 (1995) 1067-1082.
- [105] R. C. Buchanan, T. Park, *Materials crystal chemistry*, Marcel Dekker Inc.; (1997).
- [106] B. I. Lee, X. Wang, R. Bhave, M. Hu, *Materials letters*; 60 (2006) 1179-1183.
- [107] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*; 14 (1998) 3160-3163.
- [108] X. Chen, S. S. Mao, *Chemical reviews*; 107 (2007) 2891-2959.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [109] J. P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, E. Tronc, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; 46 (2007) 299-305.
- [110] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*; 44 (2005) 5115.
- [111] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, *Journal of Applied Physics*; 75 (1994) 2042.
- [112] J. Schulz, *Advanced drug delivery reviews*; 54 (2002) 157-163.
- [113] N. Serpone, D. Dondi, A. Albini, *Inorganica Chimica Acta*; 360 (2007) 794-802.
- [114] L. G. Phillips, D. M. Barbano, *Journal of Dairy Science*; 80 (1997) 2726-2731.
- [115] S. Pugh, *Dyes and Pigments*; 55 (2002) 109-121.
- [116] S. Yuan, W. Chen, S. Hu, *Materials Science and Engineering; C* 25 (2005) 479-485.
- [117] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.*; 95 (1995) 735-758.
- [118] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*; 91 (1987) 4305-4310.
- [119] M. L. Steigerwald, L. E. Brus; *Acc. Chem. Res.*; 23 (1990) 183-188.
- [120] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov; *J. Phys. Chem.*; 99 (1995) 16646-16654.
- [121] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pellizzetti, *J. Phys. Chem.*; 99 (1995) 16655-16661.
- [122] L. Brus, *J. Phys. Chem.*; 90 (1986) 2555-2560.
- [123] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25 °C*, Gauthier-Villars Paris; (1963) 213-252.
- [124] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*; 238 (1972) 37.
- [125] S. Vilain, P. C., M. Hubert, C. Lange, G. A. Junter, T. Jouenne, *Anal. Biochem.*; 329 (2004) 120.
- [126] J. M Herrmann, *Catal. Tod.*; 53 (1999) 115.
- [127] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. I. J. Nishimoto, *Phys. Chem.*; B 101 (1997) 3746.
- [128] S. N. Frank, A. J. J. Bard, *Phys. Chem.*; 81 (1977) 1484.
- [129] J. Kwon, P. Kim, J. Keum, J. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 83 (2004) 311.
- [130] H. Bejbouji, L. Vignau, J. L. Miane, M. T. Dang, E. M. Oualim, M. Harmouchi, A. Mouhsen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 94 (2010) 176.
- [131] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*; 353 (1991) 737.
- [132] B. Kim, K. Lee, P. Huh, D. Lee, N. Jo, J. Lee, *Synthetic Metals*; 159 (2009) 1369.
- [133] J. Xu, W. Liu, H. Li, *Materials Science and Engineering; C* 25 (2005) 444.

- [134] S. Scully, R. Bissessur, *Synthetic Metals*; 159 (2009) 637.
- [135] J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang, H. Tang, *Polymer*; 47 (2006) 7361.
- [136] L. Zhang, M. Wan, Y. Wei, *Synthetic Metals*; 151 (2005) 1.
- [137] A. Yavuz, A. Gok, *Synthetic Metals*; 157 (2007) 235.
- [138] X. Sui, Y. Chu, S. Xing, M. Yu, C. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*; 251 (2004) 103.
- [139] M. Karim, J. Yeum, M. Lee, K. Lim, *Reactive & Functional Polymers*; 68 (2008) 1371.
- [140] K. Gurunathan, D. Trivedi, *Materials Letters*; 45 (2000) 262.
- [141] T. Mo, H. Wang, S. Chen, Y. Yeh, *Ceramics International*; 34 (2008) 1767.
- [142] S. Radhakrishnan, C. Siju, D. Mahanta, S. Patil, G. Madras, *Electrochimica Acta*; 54 (2009) 1249.
- [143] C. Cristescu, A. Andronie, S. Iordache, S. Stamatina, L. Constantinescu, G. Rimbu, M. Iordoc, R. Mirea, I. Iordache, I. Stamatina, *Journal of optoelectronics and advanced materials*; 10 (2008) 2985.
- [144] D. Dhawale, R. Salunkhe, U. Patil, K. Gurav, A. More, C. Lokhande, *Sensors and Actuators B: Chemical*; 134 (2008) 988.
- [145] F. Wang, S. Min, *Chinese Chemical Letters*; 18 (2007) 1273.
- [146] X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 267.
- [147] C. Bian, A. Yu, H. Wu, *Electrochemistry Communications*; 11 (2009) 266.
- [148] Y. Han, T. Kusunose, T. Sekino, *Materials Science Forum*; 569 (2008) 161.
- [149] M. Ilieva, S. Ivanov, V. Tsakova, *Journal of Applied Electrochemistry*; 38 (2008) 63.
- [150] Z. Li, W. Guo, D. Fu, W. Chen, *Synthetic Metals*; 156 (2006) 414.
- [151] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, *Synthetic Metals*; 156 (2006) 721.
- [152] X. Zhang, G. Yan, H. Ding, Y. Shan, *Materials Chemistry and Physics*; 102 (2007) 249.
- [153] S. Ameen, S. Ansari, M. Song, Y. Kim, H. Shin, *Superlattices and Microstructures*; 46 (2009) 745.

Ce chapitre est consacré à la présentation de la nature des produits chimiques, des électrodes et de la cellule utilisées au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques électrochimiques et spectrométriques utilisées: voltampérométrie cyclique (VC), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), techniques spectroscopiques (spectroscopie ultra violet-visible (UV-Vis), microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique par énergie dispersive des rayons X (EDX).

Ces méthodes sont utilisées pour caractériser les films de la polyaniline, non ou modifiée par incorporation électrochimique de l'oxyde de titane (TiO_2).

I) PRODUITS CHIMIQUES

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et le milieu est rendu acide par l'ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5 M). L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de lithium (LiClO_4), (produit Fluka), qui est un sel pur utilisé pour les analyses. Cet électrolyte est choisi en raison de sa solubilité dans les solutions organiques et aqueuses et pour sa stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel. La variation de pH a été obtenue par addition de NaOH 0,1 M à la solution.

Les réactifs utilisés sont: l'aniline comme monomère avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich) et l'oxyde de titane (IV) (TiO_2) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules ≈ 40 nm), comme semiconducteur dopant. Leurs structures chimiques moléculaires sont représentées à la figure II-1:

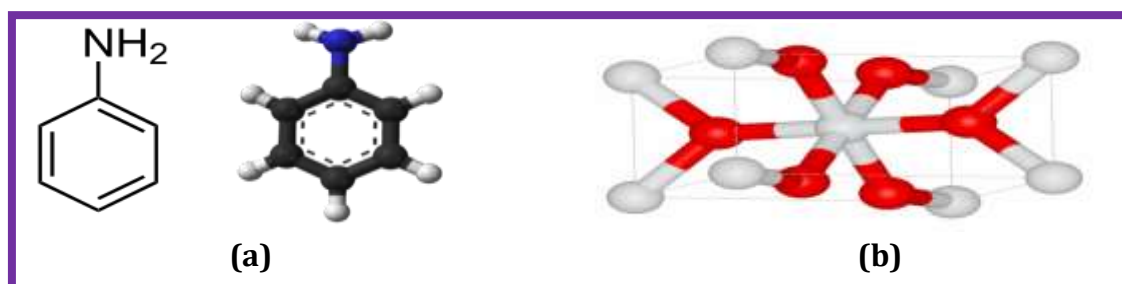


Figure II-1: structures chimique de (a) l'aniline (An), (b) l'oxyde de titane TiO_2 .

II) CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE ET ÉLECTRODES UTILISÉES**II-1. En voltampérométrie cyclique (VC)**

L'étude des propriétés électrochimiques a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule électrochimique, contenant la solution d'électrolyse, fermée par un couvercle à travers lequel sont introduites les trois électrodes: travail E_t , auxiliaire E_{aux} et référence E_{ref} . L'électrode de travail est un disque de platine ($\varnothing = 2$ mm), ou une plaque de titane ou une lame d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) ou un disque d'acier A304 ($\varnothing = 2$ mm), modifiée par le polymère ou par le matériau composite (polymères PANI+semi-conducteur inorganique TiO_2). L'électrode de référence est au calomel saturée en KCl (ECS). L'électrode auxiliaire (contre électrode) est un fil de platine ($\varnothing = 1$ mm). L'électrode de travail est nettoyée par polissage sur un tissu, imbibé avec de la pâte diamantée de granulométrie 1 μm . Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchée avec du papier joseph. Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation ou changement des paramètres électrochimiques.

II-2. En spectroscopie d'impédance

La cellule et les électrodes utilisées lors des mesures d'impédance sont identiques à celles utilisées en voltampérométrie cyclique. L'étude a été portée sur des films de polyaniline modifiée ou non par le TiO_2 . Dans ce dernier cas, l'électrode de travail modifiée par un film (PANI+ TiO_2), est obtenue électrochimiquement par cyclage sur une gamme de potentiel comprise entre - 0,2 à 0,9 V/ECS. L'analyse du film a été effectuée dans un système solvant/électrolyte support, en absence du monomère et du semi-conducteur.

II-3. En corrosion

La même configuration de la cellule électrochimique a été utilisée lors du tracé des courbes de polarisation de Tafel. L'étude est réalisée sur des échantillons en acier non ou modifié par un film de matériau composite (PANI+ TiO_2). Avant chaque

expérience, l'électrode de travail est mécaniquement polie en utilisant le papier abrasif de différentes granulométries. Après polissage, l'électrode en acier a été lavée avec de l'eau distillée et essuyée avec du papier joseph. Les courbes de polarisation de Tafel ($\log I = f(E)$), correspondant aux électrodes en acier (A304) non ou modifiées par le film de composite, n'ont été tracées au potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 10 mV/s, qu'après immersion de ces dernières pendant 45 minutes dans une solution corrosive (H_2SO_4 1M). Toutes les expériences ont eu lieu à température ambiante.

2.4) En spectroscopie UV-Visible, MEB, EDX

Les spectres d'absorption UV-Vis du film de polyaniline et du matériau composite (PANI+TiO₂) obtenu électrochimiquement, ont été enregistrés avec un spectrophotomètre de type UV-1800 SHIMADZU, associé à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel version vision 32. L'électrode de travail utilisée pour l'étude spectroscopique UV-Vis est une lame semi-transparente d'ITO modifiée par un film de polyaniline non ou dopé par le TiO₂.

L'étude morphologique des surfaces des électrodes modifiées a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de modèle: ZEISS ultra 55 ou JEOL JSM-7001F, couplé à un analyseur de surface d'énergie dispersive des rayons X (EDX). Cette technique est utilisée pour confirmer l'incorporation du TiO₂ dans le film, déterminer la composition élémentaire du PANI, et du composite (PANI+TiO₂). Toutes les images ont été enregistrées sous atmosphère et à température ambiante.

III) Préparation d'une électrode modifiée (PANI+TiO₂)

La synthèse électrochimique par voltampérométrie cyclique a été effectuée à la température ambiante. Le polymère a été obtenu à partir de monomère (aniline) dissous dans une solution solvant/électrolyte support $H_2O/(LiClO_4$ 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M) en présence et en absence de TiO₂, sous une faible agitation au cours de l'électropolymérisation, et ce pour disperser, maintenir les nanoparticules de TiO₂ en suspension et augmenter la quantité de semi-conducteur dans le film du polymère (figure II-2). La solution est barbotée pendant 15 minutes avant chaque manipulation, avec de l'azote pour éliminer les traces d'oxygène dissous. L'électrode modifiée

électrochimiquement ainsi obtenue est lavée avec de l'eau distillée pour éliminer le sel support, le monomère ou les particules de TiO_2 libres ou faiblement adsorbés sur la surface de l'électrode modifiée.

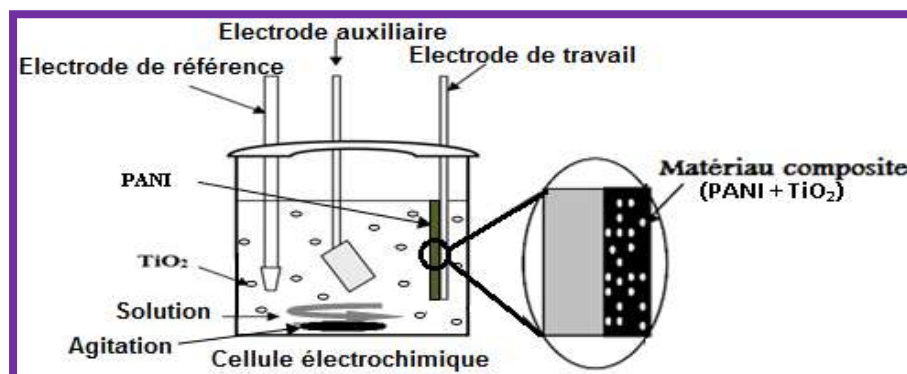


Figure II-2: Procédure de préparation de matériau composite (PANI+ TiO_2).

L'enregistrement des courbes $I = f(E)$ ou $-Z_i = f(Z_r)$ ou $\log I = f(E)$ est effectué à l'aide d'un potentiostat de type Voltalab PG 301, piloté par un micro-ordinateur équipé d'un voltamaster 4 software, qui permet de sélectionner la technique électrochimique (Voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance, droite de Tafel, chronopotentiométrie,...etc) et les paramètres désirées. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des électrodes modifiées sont effectuées à potentiel d'abandon (E_{ab}), avec une perturbation de 10 mV, sur une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz. La valeur de E_{ab} a été mesurée, avant chaque manipulation. Le montage électrique utilisé est représenté ci-dessous:



Figure II-3: Représentation schématique du montage utilisé en voltampérométrie cyclique et en (SIE) pour les mesures d'impédance.

Les caractéristiques I-V de l'hétérojonction ont été étudiées à température ambiante en utilisant un galvanomètre (Traceur de courbe de type HM6042).

IV) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

IV-1. Technique d'analyse électrochimique

IV-1-1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode potentiodynamique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques, elle apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox se produisant à la surface de l'électrode.

La voltampérométrie cyclique est la méthode électrochimique d'analyse la plus utilisée pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique [1]. Elle permet de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination.

a) Principe de la méthode

Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, et ce, en appliquant un signal triangulaire de potentiel à une électrode de travail dont le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. Aussi, elle permet de détecter rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en variant seulement la vitesse et l'étendue de balayage de potentiel [2]. La courbe I-E obtenue est un voltampérogramme qui est caractéristique d'une ou de plusieurs réactions d'oxydo-réduction du matériau étudié [3,4]. En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i et E_f . Avec une vitesse de balayage (v), nous avons, dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour); le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

Où:

E_i et E_f : potentiel initial et potentiel final (Volt),

v : vitesse de balayage (V/s),

t: temps (s).

Le rapport $[Ox]/[Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst. L'allure de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) (figure II-4) correspondant à un système réversible par exemple ainsi que ces principales grandeurs sont représentées ci-dessous:

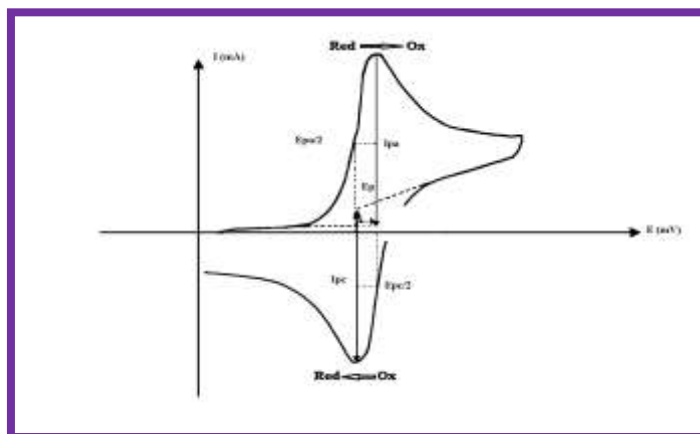


Figure II-4: Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible.

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont:

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$\frac{E_{pa}}{2}$, $\frac{E_{pc}}{2}$: les potentiels à mi-hauteur des pics: anodique et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion $Red \rightarrow Ox$ se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Cependant, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de ΔE_p tels

que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur $(E_{pa} + E_{pc})/2$ permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié.

Pour un système réversible et rapide $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{60}{n}$ mV à 25 °C. L'écart ΔE_p est indépendant de la vitesse de balayage mais le courant du pic est proportionnel à la vitesse de balayage et le rapport des courants de pics: anodique et cathodique: $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$

. La charge comprise sous le pic anodique (ou cathodique) correspond à l'oxydation (ou la réduction) de la totalité des espèces fixées sur l'électrode.

b) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [5,6] pour des systèmes rapides et par Delahay [7] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [8] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [9] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1) Dans le cas d'un système réversible régi par une cinétique de transfert électronique rapide, comparée à celle de diffusion de réactif, le courant et le potentiel de pic sont donnés par les expressions suivantes:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A (D_{red} v)^{1/2} C_{red} \quad \text{et} \quad E_p - E_{p/2} = \frac{29}{n} \quad (\text{mV})$$

2) Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par: $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$ et $E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n}$ (mV) à 25 °C

$$I_p = 0,269 A n^{3/2} C_{red} K_S (D_{red} v)^{1/2}$$

3) Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient:

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) \alpha^{1/2} A C_{red} (D_{red} v)^{1/2}$$

Où:

I_p : courant de pic d'oxydation (A),

F: nombre de Faraday = 96500 C,

n: Nombre total d'électrons échangés,

v: vitesse de balayage de potentiel (mV/s),

A: Surface de l'électrode (cm²),

D_{red} , D_{ox} : coefficients de diffusion de l'espèce réactive red et ox (cm²/s),

C: Concentration de l'espèce régissante au sein de l'électrolyte (mole/cm³),

K_s : Constante de vitesse,

α : Coefficient de transfert de charge,

c) Critères de discrimination entre les différents mécanismes réactionnels

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 $E_p = f(\log(v^{1/2}))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode:

➤ Nature de l'étape limitante

1) Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, le processus est purement diffusionnel, où la pente $= \frac{\Delta I_p}{\Delta v^{1/2}}$ (constante de proportionnalité k). Pour différentes

valeurs de v, le rapport $\frac{I_p}{v^{1/2}}$ reste constant donc $I_p = k \cdot v^{1/2}$.

2) Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses, une réaction chimique est couplée au transfert de charge.

3) Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe dont la concavité est tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'un phénomène d'adsorption.

➤ Cinétique du processus à l'électrode

1) Si $E_p = f(\log v^{1/2})$ est une droite de pente nulle, le système est rapide.

2) Si $E_p = f(\log v^{1/2})$ est une droite de pente différente de zéro et égale $\left(\pm \frac{30}{\alpha n}\right)$ mV,

le système est lent.

3) Si $E_p = f(\log v^{1/2})$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, le système est semi-rapide.

d) Détermination de la vitesse de corrosion

L'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. Un modèle simple basé sur la théorie des vitesses absolues des réactions chimiques permet de dériver cette équation [1].

La densité de courant i est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique i_c : $i = i_c + i_a$

D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode, i , est proportionnelle à la vitesse volumique de réaction V ($\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$): $i = n F V$

Deux protocoles ont été utilisés pour le tracé des courbes de polarisation. Les courbes de polarisation ont été tracées en une seule fois à partir des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, ceci directement après immersion de l'électrode dans l'électrolyte en absence de l'inhibiteur. A l'inverse, c'est le tracé des courbes en présence d'une solution d'inhibiteur de corrosion qui demande un temps d'immersion plus ou moins important pour que les molécules s'adsorbent et agissent à la surface de l'électrode.

e) Tracé des courbes de Tafel

L'exploitation du tracé des courbes de Tafel correspondantes nous a permis la détermination des caractéristiques électrochimiques à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la vitesse de corrosion (i_{corr}), et la résistance de polarisation (R_p).

Dans la classification relative au mécanisme électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique et mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir figure II-5 [11].

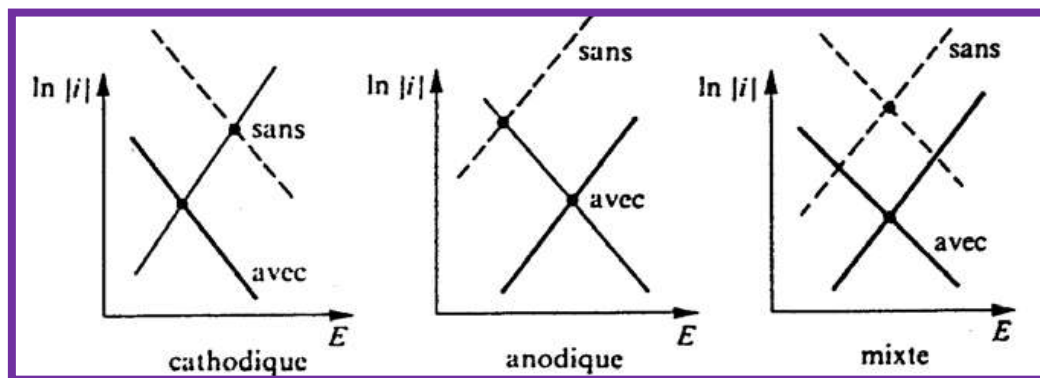


Figure II-5: Diagrammes de Tafel montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte.

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation [12]. L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Figure II-6). Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion.

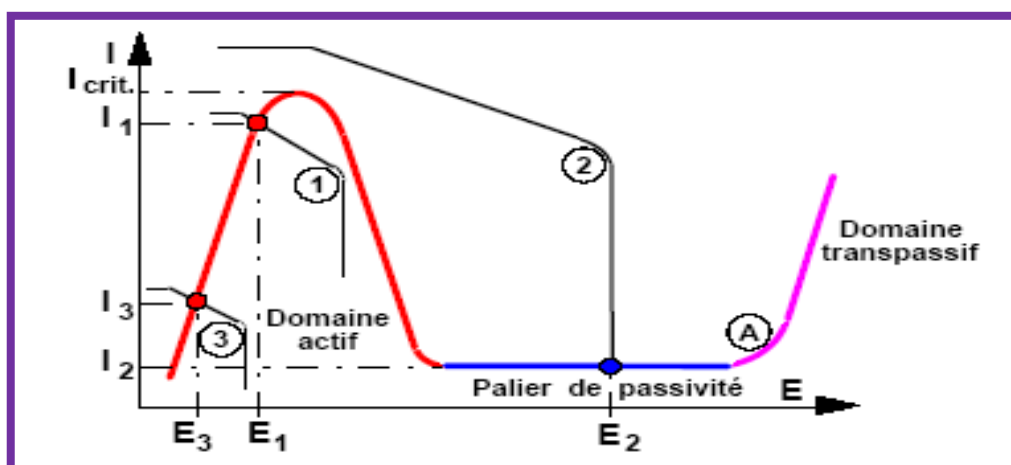


Figure II-6: Courbe anodique d'un métal passivable avec ses trois domaines.

f) Loi de Tafel

La courbe de polarisation présente une portion linéaire dans des domaines de potentiels éloignés du potentiel de corrosion (E_{corr}). Ces domaines sont appelés domaines de Tafel. Ils s'obtiennent à partir des tracés des courbes logarithmiques définies pour des systèmes gouvernés par le transfert de charge pur, pour des surtensions élevées $E \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique), et permettent de calculer les pentes de Tafel (β_a et β_c).

Les pentes de Tafel cathodique β_c et anodique β_a et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge (voir figure II-7).

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante:

$$\eta = a \pm b \log i$$

Où:

a et b représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique.

η_a et η_c représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique, i est le courant et i_{corr} est le courant de corrosion. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtension finies, positives ou négatives, non voisines de zéro.

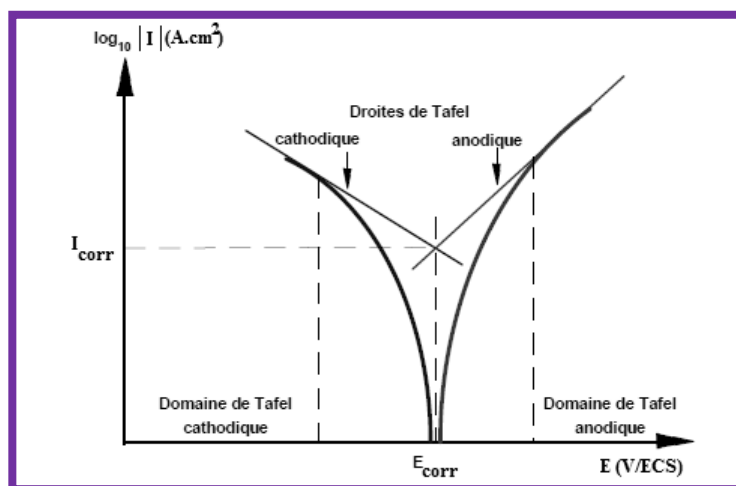


Figure II-7: Courbes $\log_{10} |i| = f(E)$ et les droites de Tafel.

g) Equation de Stern et Geary

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance de polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante:

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303 (\beta_a + |\beta_c|) i_{corr}}$$

La résistance de polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à $i=0$ au voisinage du potentiel de corrosion. L'évaluation du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois la détermination des pentes de Tafel au préalable.

h) Avantages de la voltampérométrie cyclique: On peut citer:

- Détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur.
- Mesure des variations du courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel.
- Les courbes obtenues peuvent être utilisées pour déterminer la concentration des espèces oxydables ou réductibles présents.
- Utilisation des voltampérogrammes pour mesurer les paramètres cinétiques, (électrochimiques et chimiques) et ce lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique [10]
- Rapidité de la mesure.
- Etude de la réversibilité d'un transfert électronique.

- Possibilité de limiter le nombre de réactions ou de stopper une suite de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- Possibilité d'étudier des réactions inverses.
- Etude de la réoxydation des produits déposés sur la surface de l'électrode.
- Analyse des solutions et détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique (nature, concentration.....).

VI-1-2. Spectroscopie d'impédance

L'impédance est l'une des plus puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie des matériaux et des sciences des matériaux. C'est une méthode de caractérisation très précise du comportement électrique; elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charges au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Dans le domaine de la corrosion l'impédance électrochimique présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination de la vitesse de corrosion (d'après les valeurs de la résistance de transfert de charge et la résistance de polarisation) même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. L'impédance permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

a) Principe de la méthode

La méthode d'impédance consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif, sinusoïdal de faible amplitude (quelques millivolts) et à étudier la façon dont le système électrochimique y répond à cette perturbation dans l'état stationnaire [1]. L'impédancemétrie sert à étudier:

1) Les réactions électrochimiques qualitativement (déduire les étapes des réactions électrochimiques: transfert de charge, diffusion) et quantitativement (coefficient de transfert de charge, coefficient de diffusion).

2) Les difficultés que présente un système vis-à-vis du passage d'un courant électrique ou ionique (l'impédance).

Le signal d'entrée est donné par: $e = E \sin(\omega t)$ et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme: $i = I \sin(\omega t + \varphi)$.

Où:

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, elle est égale au produit par 2π de la fréquence conventionnelle en Hertz ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de l'entrée et celui de la sortie transformée dans le plan de Laplace [1], définit la fonction de transfert qui est l'impédance: $Z = \frac{e}{i}$

Cette dernière est une grandeur complexe qui peut être représentée dans le plan par ses deux composantes, imaginaire – Z_i en fonction de réelle Z_r , paramétrées en ($\omega = 2\pi f$) où f désigne la fréquence en Hz [13]. Cette impédance est donnée par: $Z = Z_r - iZ_i$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur, donné par: $|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$

L'angle (déphasage) entre l'axe des (X) et le vecteur, définit la phase (θ) qui est donné par: $\tan \theta = \frac{Z_i}{Z_r}$

Comme il est montré sur la figure II-8, une tension sinusoïdale de faible amplitude (e) écrite sous la forme: $E(t) = \Delta E \sin \omega t$, est superposée à la tension de polarisation contenue E_s . Par suit, un courant sinusoïdale d'amplitude, le courant (i) qui est écrit sous la forme:

$I(t) = \Delta I \sin (\omega t - \varphi)$. Se trouve superposé au courant contenu I_s . La mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface et rend possible la comparaison avec un modèle.

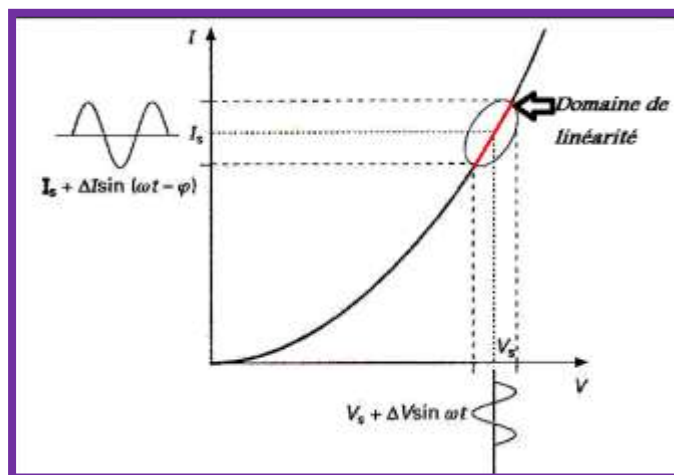


Figure II-8: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

b) Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalent simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

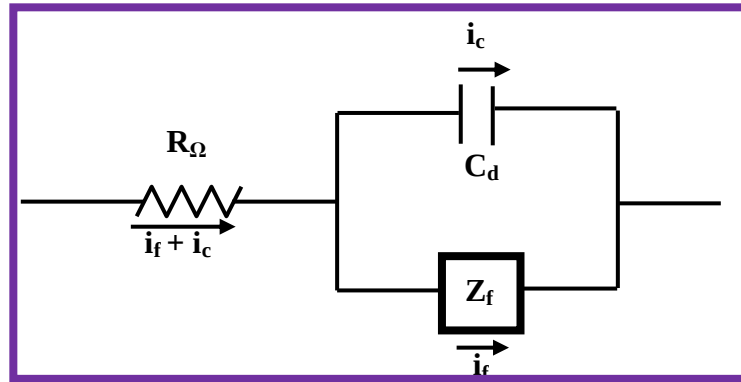


Figure II-9: Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

Les éléments en parallèle ont été introduits pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge de la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_d) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z_f). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution il faut introduire (R_Ω) en série dans le circuit.

On exprime son impédance [1] par les relations suivantes:

$$Z_r = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad \text{----- (A)}$$

$$Z_i = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad \text{----- (B)}$$

Où:

R: résistance totale.

C_d: capacité de la double couche.

R_Ω: résistance électrolytique.

R_{ct}: résistance de transfert de charge.

σ: paramètre.

ω: la pulsation.

c) Variation de l'impédance totale

- Limite à basses fréquences: Lorsque $\omega \rightarrow 0$, les équations (A) et (B) tend vers des valeurs limites finies donc:

$$Z_r = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{----- (C)}$$

$$Z_i = \sigma \omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d \quad \text{----- (D)}$$

On éliminant ω des deux relations il revient que:

$$Z_i = Z_r - (R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d) \quad \text{----- (E)}$$

Le tracé de $-Z_i = f(Z_r)$ doit être une droite de pente = 1 ($\alpha = 45^\circ$)

L'abscisse à l'origine est $Z_r = R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$. Les relations (C) et (D) montrent dans ces conditions que l'influence de la fréquence est due aux seuls termes de l'impédance de Warburg; la corrélation linéaire entre $-Z_i$ et Z_r est ainsi une caractéristique d'un processus d'électrode contrôlé par diffusion [14]. Lorsque la fréquence augmente, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche deviennent importantes, et l'on peut s'attendre à un certain écart par rapport à l'équation (E).

- Limite à hautes fréquences: Aux très hautes fréquences, l'impédance de Warburg devient négligeable devant R_{ct}. Dans ce cas son impédance est exprimée par les relations suivantes:

$$Z_r = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_d R_{ct})^2} \quad \text{----- (F)}$$

$$Z_i = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + (\omega C_d R_{ct})^2} \quad \text{----- (G)}$$

Et l'impédance pour les composantes est donnée par:

$$Z = R_\Omega - i \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} + C_d \omega - 1} \right)$$

L'élimination de ω entre ces deux équations (F) et (G) donne:

$$\left(Z_r - R_\Omega - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad \text{----- (H)}$$

Par suite, la courbe représentative de $-Z_i = f(Z_r)$ doit être un demi-cercle centré sur le point $Z_r = R_\Omega + \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)$, $-Z_i = 0$ et de rayon $\frac{R_{ct}}{2}$.

- Application aux systèmes réels: Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, ainsi comme l'illustre la figure ci-dessous:

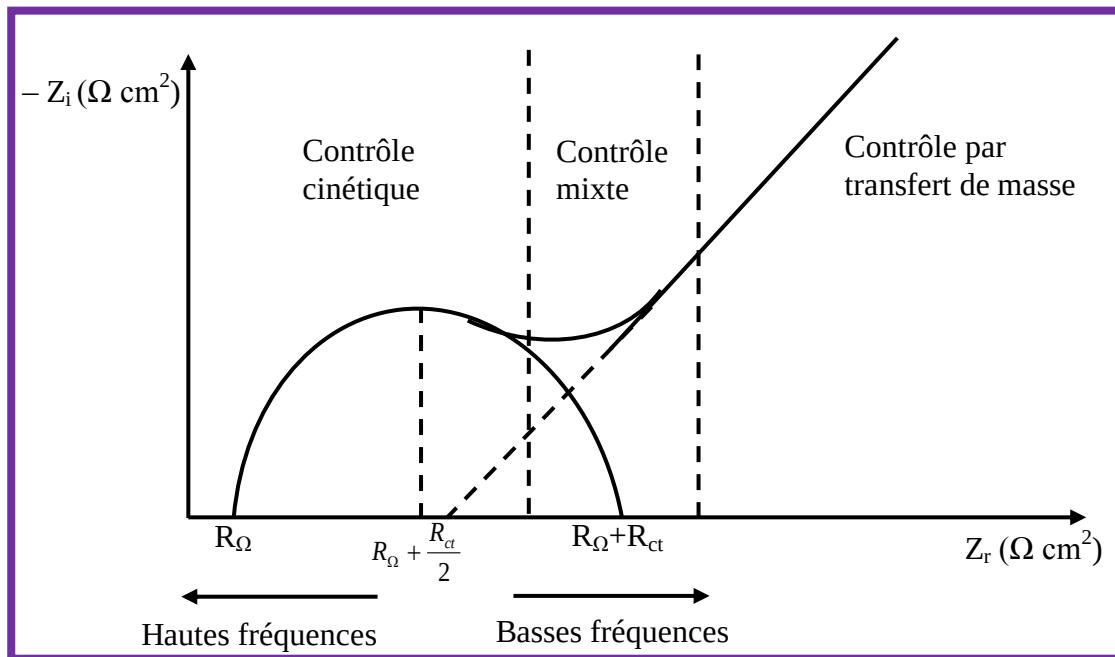


Figure II-10: Diagramme d'impédance d'un système électrochimique [1].

Cependant l'ensemble des deux régions peut ne pas être définie pour un système donné quelconque. Les éléments déterminants sont la résistance de transfert de charge R_{ct} et sa relation avec l'impédance de Warburg Z_{ω} qui est contrôlé par σ et ω . Les régions de transfert de masse et de contrôle cinétique sont respectivement situées aux hautes fréquences et basses fréquences.

d) Avantages de la méthode: Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes électrochimiques. Parmi les plus importantes, on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.
- Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

* La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).

* L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs, batteries,...etc) [1] où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune caractérisée par ses propres paramètres électriques.

IV-2. Techniques spectrométriques

IV-2-1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée.

a) Principe de la méthode

Les méthodes spectroscopiques sont des procédés d'étude physique mettant en jeu des phénomènes d'échange d'énergie entre la matière et un rayonnement

électromagnétique, il peut s'agir d'absorption ou d'émission de lumière, la lumière pouvant être dans la partie visible du spectre, ou en dehors. Ces échanges mettent en jeu des niveaux d'énergies bien définis de la matière et donc, sa quantification, par absorption d'un photon ayant une énergie correspondant à l'écart entre deux niveaux d'énergie propres, la molécule est portée dans divers états excités, le niveau propre d'énergie la plus basse s'appelle l'état fondamental.

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Une variation d'énergie des molécules ou des atomes apparaît sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Cette variation d'énergie est la résultante de plusieurs composantes: $E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}}$

Quand le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [15].

Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plus part des états excités ont une durée de vie courte. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours d'un processus d'excitation donnée, une molécule, absorbent un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation [16]:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hC}{\lambda}$$

Où:

ΔE : énergie absorbée au cours de la transition électronique entre les deux orbitales concernées.

h : constante de Planck = $6,0626 \cdot 10^{-34}$ j.s.

ν : fréquence (Hz)

λ : longueur d'onde (nm).

C : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m s⁻¹ dans le vide.

La quantité d'énergie mise en jeu, au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde, est nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique, qu'une lumière de grande longueur d'onde. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible, qui s'étendent de 50 à 900 nm, environ donne des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 Kcal/mol.

b) Différents types de transition électroniques

La transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transitions importantes couramment rencontrées sont les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (figure II-11).

Les liaisons σ étant en générale très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très élevée.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liante), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire anti-liante σ^* est appelé transition $n \rightarrow \sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ car les niveaux énergétiques des orbitaux non liants n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes σ . Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire, c'est la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* anti-liante.

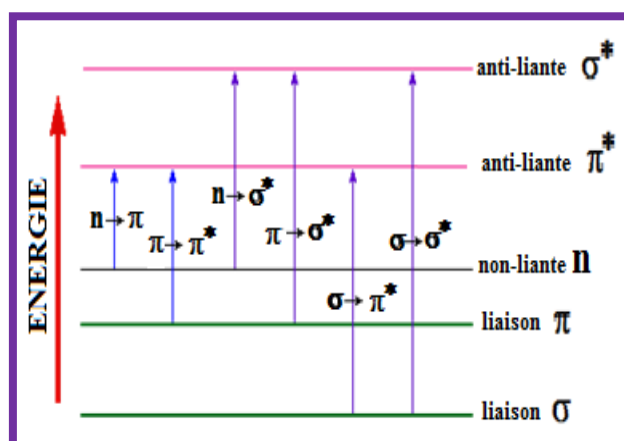


Figure II-11: Différents niveaux d'énergie relative de quelques types de transitions électronique dans l'ultraviolet.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par $\lambda_{\max}$ et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ε à partir de la loi de Beer-Lambert [15]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon C L$$

Où:

I_0 : intensité de l'énergie d'irradiation incidente d'échantillon (énergie lumineuse incidente).

I : intensité de radiation émise par l'échantillon (énergie lumineuse transmise).

ε : coefficient d'extinction molaire.

C : concentration molaire de la substance à analyser.

L : épaisseur de la cellule à échantillon ou la longueur de la solution traversée en (cm).

A : absorbance (densité optique).

L'intensité de l'absorption peut être exprimée en transmittance (T), qui est définie par:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

c) Application de la spectroscopie UV-visible

Les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes:

- la pureté des substances chimiques.
- la composition d'un mélange dont les composants et leur caractéristique spectrale sont connus.
- la structure électrique des substances inconnues.
- l'équilibre chimique dans des solutions.
- les constantes d'acidité, basicité et de dissociation des substances chimiques.
- le suivi d'une réaction chimique.

IV-2-2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champs limité. Elle est fondée sur la

détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

*** Principe et performances**

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons de grande énergie E_0 (5 à 25 KeV) qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

Certains électrons subissent des chocs élastiques avec la matière et ressortent donc de l'échantillon sans avoir perdu d'énergie, ce sont les électrons rétrodiffusées. Ce type d'électrons est sensible à la densité du matériau et pénètre à une profondeur de 20 à 100 nm, qui dépend de la composition du matériau et de l'énergie cinétique E_0 . La détection et l'analyse de ces électrons réémis donne donc des informations sur la densité en chaque point de l'échantillon et permet de reconstituer une image de contraste chimique.

D'autres électrons interagissent fortement avec la matière, en extrayant des électrons des couches K, L, M par exemple. Ces électrons ressortent alors de l'échantillon avec une énergie beaucoup plus faible (de 5 à 50 eV), ce sont des électrons secondaires, dont la profondeur d'émission ne dépasse pas une dizaine de nm de profondeur. En détectant ce type d'électrons on obtient des informations topographiques, ce sont eux qui permettent de visualiser la surface de l'échantillon et d'obtenir des clichés de microscopie.

IV-2-3. Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX)

La spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) est une technique versatile, rapide et non destructive relativement récente, qui permet d'analyser de

nombreux éléments chimiques in situ. Les limites de détection de cette technique atteignent jusqu'à 0,002 % (20 ppm).

a) Principe de l'EDX

L'EDX utilise l'émission de fluorescence produite par excitation d'un échantillon par les radiations X. La radiation X initiale expulse des électrons des couches intérieures de l'atome et donc les électrons des couches extérieures vont occuper les sites libres. Cette transition engendre un excès d'énergie qui se dissipe sous forme de photons: ce que l'on appelle rayons X fluorescents ou secondaires. Cette radiation est une caractéristique de chaque élément chimique ce qui permet l'identification des éléments contenus dans un échantillon, si on connaît l'énergie entre les orbitales atomiques impliqués dans la transition électronique (longueur d'onde).

Des spectres de microanalyse X sont obtenus présentant des pics d'intensités différentes caractéristiques des éléments composant l'échantillon, grâce aux rayonnements émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon.

b) Applications

L'analyseur EDX couplée au MEB permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée via la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. L'identification des charges minérales ou métalliques incorporées dans les caoutchoucs et les plastiques, ainsi que les analyses de surface et d'interfaces (défauts, hétérogénéité, inclusions, pollutions, migrations, gradients par cartographie X...) sont ainsi réalisables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications*, (ed) Masson, Paris; 277 (1983) 111-117.
- [2] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed. Mercel Dekker, New York; (1998).
- [3] E. Schouler, G. Giroud, M. Kleitz, *Journal de chimie physique*; 9 (1973) 1309.
- [4] D. Ravaine, J. L. Souquet, *Journal de chimie physique*; 5 (1974) 693.
- [5] J. E. B. Rindles 1994; *Trans. Faraday. Soc.*; 44 (1948) 327.
- [6] A. Sevic, C. Z. Coll, *Chem.com.*; 13 (1948) 349.
- [7] P. Delahay, *J. Am Chem. Soc.*; 75 (1953) 1953.
- [8] H. Matsuda, Y. Ayabue; *Z. Electrochem.*; 59 (1995) 494.
- [9] R. Nicholson, I. Schain, *Anal. Chem.*; 36 (1964) 706.
- [10] D. Baner, M. Lamache, C. Colin, G. Côté, *Technique de l'Ingénieur*; 5 (1985) 623.
- [11] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. In: Ed. By C. C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p 28-41.
- [12] W. Retting, V. Khallanov et Micheal. Maus; *Chem. Phys.*, (2000), 318-180.
- [13] R. S. Potembers, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Peohler, *Polymer*; 28 (1987) 574.
- [14] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*; (2001).
- [15] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organique*, Paris; 5 (1998) 289-315.
- [16] J. Heinz, K. Hinkelmann, M. Dietrich, J. Morten, S. Dechema, *Monographite*; 102 (1986) 209.

La modification électrochimique de surface des électrodes par électrodéposition des films de polymères conducteurs joue un rôle important dans le domaine de l'électrocatalyse et de l'électroanalyse [1,2]. Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) est la plus étudiée et synthétisée, en raison de sa grande stabilité chimique et ses propriétés électrochimiques, électroniques spécifiques. L'incorporation d'un semi-conducteur dans le polymère conducteur conduit à l'obtention de nouveaux matériaux composites organiques-inorganiques.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'électrosynthèse, la caractérisation électrochimique (voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et spectrométrique (UV-visible, MEB, EDX); des films de polymères organiques conducteurs seuls (PANI) et de matériaux composites (Polyaniline+TiO₂) déposés électrochimiquement sur des électrodes de: platine, plaque transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et sur de titane oxydé. Les films ont été obtenus électrochimiquement à partir de monomère (aniline) et dopés avec le semi-conducteur (TiO₂). La caractérisation électronique I-V a été aussi effectuée pour confirmer la formation de d'une jonction p-n de l'hétérostructure (diode) (Al/(PANI+TiO₂)/ITO).

I) Étude voltampérométrique

Les polymères organiques conducteurs sont généralement synthétisés par voie électrochimique [3-5]. Ils sont électrodéposés sous forme de films sur des substrats conducteurs, le plus souvent métalliques (Pt, Au, Cv...). Ceci permet de contrôler très précisément les conditions de polymérisation.

La PANI est préparé soit par voie chimique ou oxydation électrochimique de l'aniline dans des milieux acides [6-10]. Le principal avantage des procédés électrochimiques c'est qu'elles conduisent à de meilleures propriétés physico-chimiques et une meilleure conductivité électronique [11]. Les procédés de polymérisation

électrochimique offrent l'avantage de la synthèse de films polymères in situ à partir de matériaux de départ monomères, ce qui élimine un grand nombre des étapes de traitement chimique [12]. Par rapport au procédé de polymérisation chimique, l'électropolymérisation est considérablement plus simple et plus économique et permet aussi d'obtenir des polymères conducteurs avec une morphologie contrôlable et adhérente sur la surface du substrat. En outre, l'électropolymérisation présente de nombreux avantages en ce qui concerne le contrôle de la taille des particules et de l'uniformité du film obtenu, par le transport de masse par diffusion de monomère à la surface de l'électrode à partir de la solution mère [12-14].

I-1. Étude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode de platine (Pt)

I-1-1. Électropolymérisation de l'aniline en milieu acide H₂SO₄

En général, l'électrodéposition de la PANI s'effectue dans des solutions acides [15]. La figure III-1 montre un enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à l'aniline 10⁻¹ M dissous dans une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), réalisé sur une plage de potentiel comprise entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, à la vitesse de balayage de potentiel $v = 10$ mV/s. La voltammétrie cyclique a été choisi pour obtenir un film de la PANI avec des meilleures caractéristiques électrochimiques [16].

Les voltampérogrammes cycliques montrent lors du balayage de potentiel positif trois pics anodiques qui sont observés respectivement aux potentiels $E_{pa1} = 0,105$, $E_{pa2} = 0,472$ et $E_{pa3} = 0,722$ V/ECS, et lors du balayage de potentiel négatif trois pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = 0,004$, $E_{pc2} = 0,409$ et $E_{pc3} = 0,620$ V/ECS. Le premier couple redox correspond à la transition de la leucoéméraldine en éméraldine lors du balayage positif, et à la commutation de la leucoéméraldine peut être vu lors du balayage négatif. Le troisième couple redox correspond à la transition de l'éméraldine en pernigraniline, la réduction de la pernigraniline en éméraldine est, elle, observée lors du balayage retour. Il a été établi que le deuxième couple peut avoir une origine différente: il peut indiquer la présence d'oligomères ou de produits de dégradation [17, 18], la présence de segments polymériques ortho-couplés construit dans la matrice polymérique ou la formation des chaînes réticulées [19, 20].

En outre les écarts $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ des trois couples sont respectivement $\Delta E_{p1} = 0,101$; $\Delta E_{p2} = 0,063$; et $\Delta E_{p3} = 0,102$ V/ECS. Ainsi, il ressort de ceci que le 2^{ème} couple est le plus réversible des trois. Ceci est justifié par le plus faible écart entre les deux pics: d'oxydation et de réduction de ce deuxième couple redox, écart qui est généralement obtenu pour des systèmes réversibles et par un rapport (I_{pa2}/I_{pc2}) qui est de l'ordre de 1.

Au cours de l'enregistrement successif des voltampérogrammes cycliques, le potentiel d'oxydation du premier et troisième pic se déplace légèrement vers des valeurs plus positives, et le potentiel de réduction du premier et troisième pic se déplace légèrement vers des valeurs plus négatives, d'où un écart à la réversibilité au fur et à mesure que le film se forme, par contre le potentiel du deuxième couple reste inchangé lors du cyclage. Le déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation régulière de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction des trois systèmes redox avec le nombre de cycle. Ceci indique qu'un dépôt de PANI est entrain de se former sur la surface de l'électrode, et que le film obtenu est conducteur et électrochimiquement actif [21]. Il est montré qu'au cours du cyclage que l'épaisseur de film augmente et la surface de l'électrode devient plus grande que celle que possède l'électrode nue [22]. L'intensité de courant et le potentiel des différents pics se stabilisent après plusieurs cycles, attestant par ce fait une stabilité thermodynamique et cinétique du film obtenu sur l'électrode. Le déplacement des deux paramètres électrochimiques (intensité de courant, potentiel) n'a été faible que dans le cas du deuxième couple.

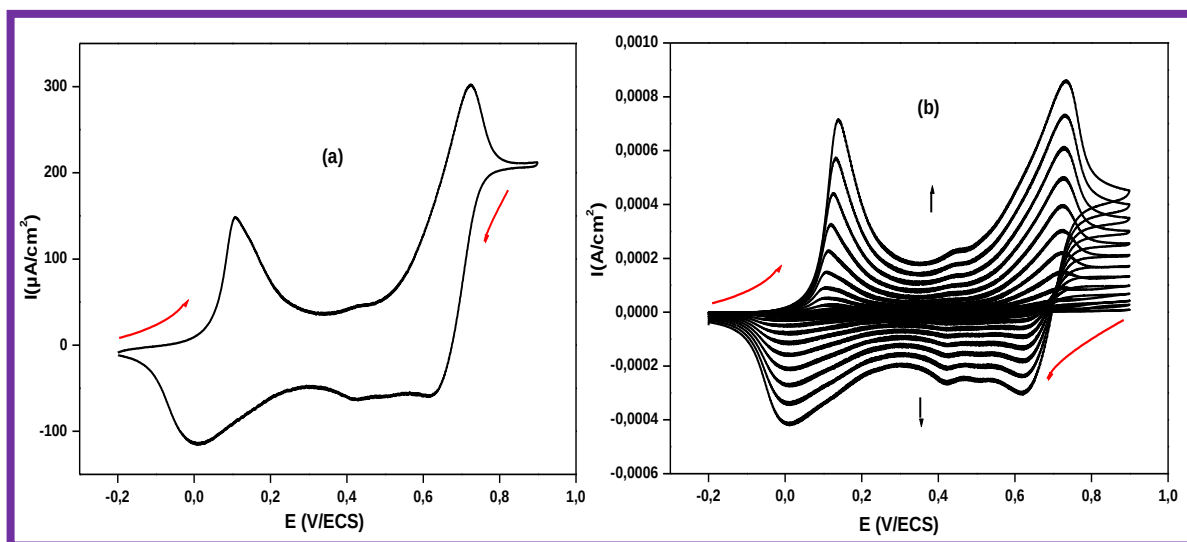


Figure III-1: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'aniline 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$, obtenus à $v = 10\ mV/s$, entre $-0,2$ et $0,9\ V/ECS$: (a) 5^{ème} cycle (b) cyclage.

La polyaniline existe dans trois états: la pernigraniline; l'éméraldine et la leucoéméraldine, le passage d'une forme à une autre est montré dans le schéma 1 [23].

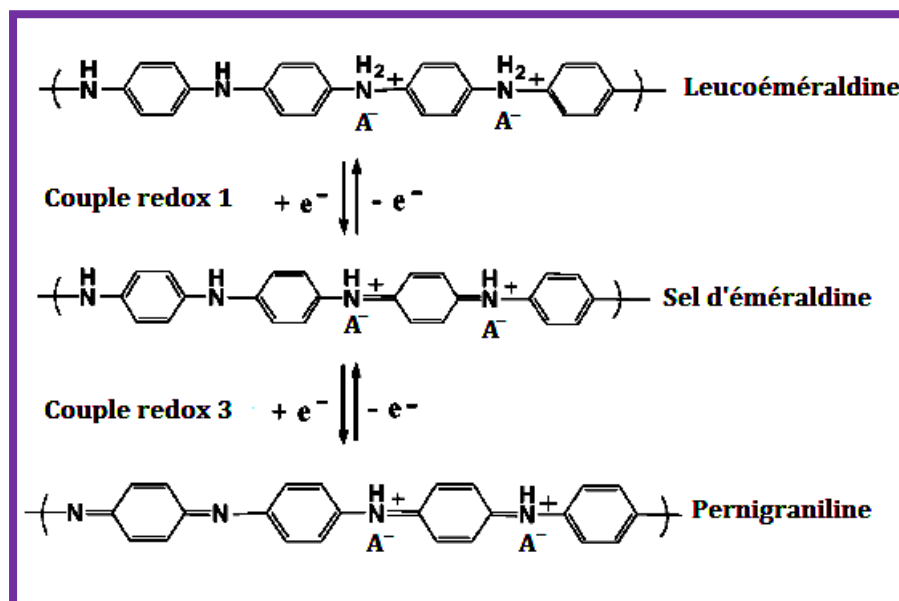


Schéma 1 : Structures moléculaires de la polyaniline selon l'état d'oxydation pendant la voltammétrie cyclique [23].

1-1-2. Effet de la concentration de l'aniline

La figure III-2 montre les voltampérogrammes cycliques (10^{ème} cycles) obtenus pour différentes concentrations de l'aniline (10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M) dissous dans une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M). Les courbes sont enregistrées en utilisant le Pt comme électrode de travail (Ø = 2 mm), sur un domaine de potentiel compris entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, à une vitesse de balayage de potentiel $v = 10$ mV/s.

On remarque que l'allure (intensité de courant et potentiel) du voltampérogramme varie avec la concentration de l'aniline. Le voltampérogramme cyclique, montre l'apparition des trois couples réversibles. Le deuxième couple a été le plus réversible, mais il est le moins intense des trois. La meilleure concentration pour laquelle les pics d'oxydation et de réduction, des trois couples sont bien définis est 10⁻¹ M, c'est pour cela que nous avons choisi cette concentration dans ce qui suit. Signalons, toutefois qu'un changement de l'allure du voltampérogramme est observé au fur et à mesure que la concentration diminue.

A une concentration faible de la PANI, la conduction a besoin d'énergie d'activation plus élevée que celle qui est nécessaire pour une concentration plus

importante ce qui peut être liée à l'augmentation de la barrière énergétique entre les différents sites conducteurs [24].

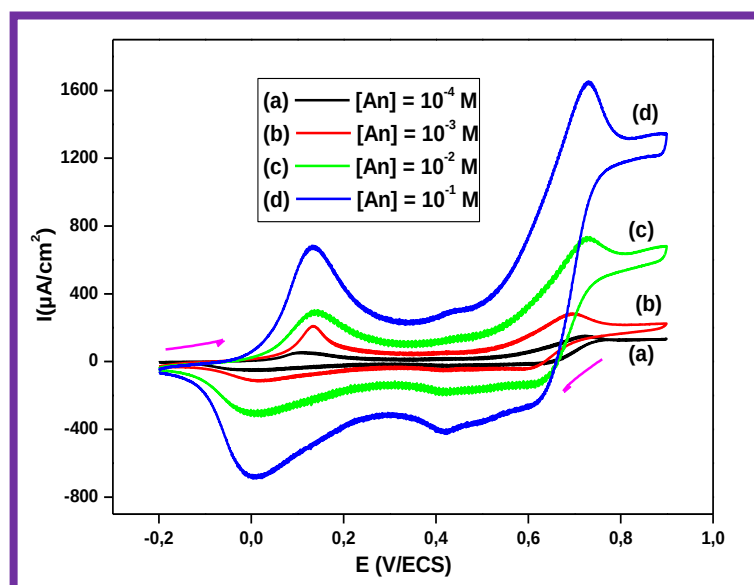


Figure III-2: Voltampérogrammes cycliques obtenus pour différentes concentrations d'aniline dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), enregistrés entre - 0,2 et 0,9 V/ECS à $v = 10$ mV/s.

1-1-3. Effet de la concentration de l'oxyde de titane TiO₂

Au cours des dernières années, un intérêt croissant a été consacré à l'étude de nanostructures (organiques/inorganiques), en raison de la possibilité de combiner les propriétés électriques des polymères organiques conducteurs avec les particularités optiques de nanoparticules inorganiques [25], et avec de nouveaux types de matériaux composites ayant des comportements synergiques ou complémentaires, qui ont des propriétés physico-chimiques intéressantes et de nombreuses applications [26]. Les composites à base de polymère conducteur et les oxydes de métaux de transition ont été étudiés de manière intensive au cours de ces dernières années en raison de leurs applications. Plusieurs nanoparticules inorganiques tels que CdS, MnO₂, TiO₂, ZrO₂, ont été utilisées pour synthétiser des composites à base de PANI conducteurs [27]. La synthèse de composites PANI avec d'autres matériaux est un moyen non seulement de modifier la morphologie ou la structure de PANI mais aussi pour améliorer les propriétés électrochimiques, électriques et optiques de la PANI [28].

Dans le but d'avoir des informations sur l'effet de la présence du dioxyde de titane incorporé (figure III-3), des électrodes modifiées par des films de polymère organique conducteur dans lequel est incorporé un semi conducteur, ont été obtenus à partir d'une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), contenant de l'aniline à une concentration de 10⁻¹ M, et du TiO₂ à différentes concentrations (0, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M) indiquées sur les courbes. Le film est obtenu par balayage successif de potentiel sur un domaine allant de - 0,2 à 0,9 V/ECS, à $v = 10$ mV/s, sur une électrode de platine ($\varnothing = 2$ mm).

L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques (10^{ème} cycles), montrent trois couples redox comme ceux habituellement observés en absence de TiO₂. Ainsi comme le montre la figure, on constate un déplacement de potentiel du pic d'oxydation vers des valeurs moins positives et ceux de réduction vers des valeurs plus positifs dans le cas du premier couple. Pour le troisième couple, on observe un déplacement irrégulier de potentiel des pics d'oxydation et de réduction. Les valeurs de potentiels des pics du deuxième couple eux restent pratiquement inchangées, avec l'augmentation de la concentration de TiO₂. Les intensités de courants des pics d'oxydation et de réduction des trois couples redox, diminuent avec la teneur en semi-conducteur (TiO₂). Les courbes montrent que la quantité d'oxyde de titane incorporée fait diminuer l'électroactivité de l'électrode. Il est probable que ceci résulte l'espacement ou de l'éloignement des chaines de polymère formé, par l'oxyde de titane; ce qui par la suite contribue à une mauvaise conductivité du film.

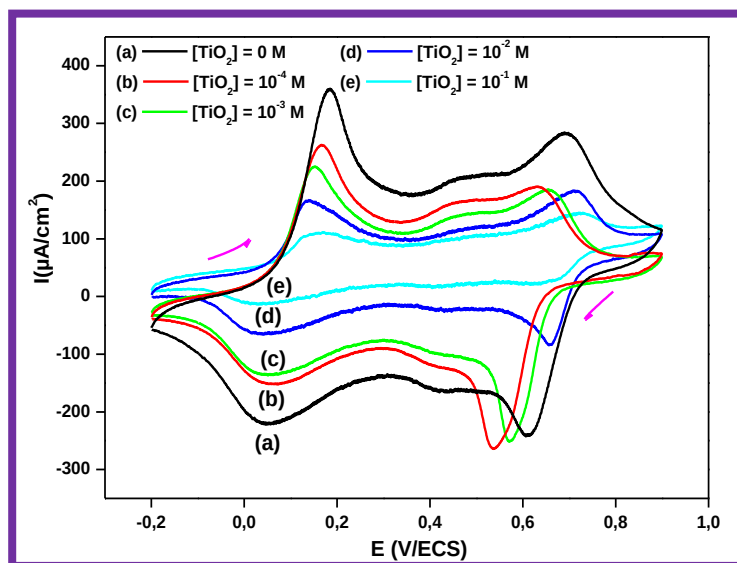


Figure III-3: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), obtenus pour différentes teneurs de TiO₂, enregistrées à $v = 10$ mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.

Des études antérieures ont montré que l'incorporation de TiO₂ dans une matrice de polymère comme le PPY, au cours de la synthèse électrochimique, sous agitation magnétique conduit à la formation de films composites (PPY+TiO₂) contenant jusqu'à 6,5% en poids de TiO₂. L'agitation de la solution fait augmenter la teneur en TiO₂ dans la matrice PPY, et maintient les particules de TiO₂ en suspension. Ce qui les entraînent et les mettent continuellement en contact avec la surface de l'électrode sur laquelle se dépose le film composite [29]. Le composite (PANI+TiO₂) a des applications potentielles; il est utilisé comme revêtement anti-corrosive, matériau pour le stockage d'énergie dans les cellules photovoltaïques et en photocatalyse, etc [26].

1-1-4. Effet du pH de la solution

Etant donné que l'aniline est une base, des expériences ont été réalisées avec 0,1 M aniline, afin de maintenir un faible pH qui était nécessaire pour le dépôt d'un film PANI conducteur [30].

La figure III-4 montre les voltampérogrammes cycliques (premiers cycles), de l'aniline 10⁻¹ M dissous dans une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + TiO₂ 10⁻⁴ M), enregistrés sur un domaine de potentiel allant de - 0,2 à 0,9 V/ECS, obtenus pour différents pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11), à $v = 10$ mV/s. La variation de pH est obtenue par dosage de la solution acide avec une solution de NaOH 0,1 M.

Dans un milieu fortement acide on observe l'apparition des pics d'oxydation et de réduction des trois couples redox. Alors que l'augmentation du pH fait disparaître les pics d'oxydation et de réduction habituellement observés en milieu acide et fait apparaître un seul pic d'oxydation non réversible qui se situe aux environs du potentiel d'oxydation du troisième couple redox. Ce dernier est très intense à pH = 11. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs [31-33], qui ont remarqué que la polyaniline perd son activité électrochimique lorsque le pH est supérieur à 4, en raison du manque suffisamment de protons pour effectuer la réduction de la forme quinoïdale en sa structure benzénique. On note que ce changement de l'allure de voltampérogramme de la polyaniline avec le pH est accompagné aussi par un changement de la couleur de vert foncé en rouge brique.

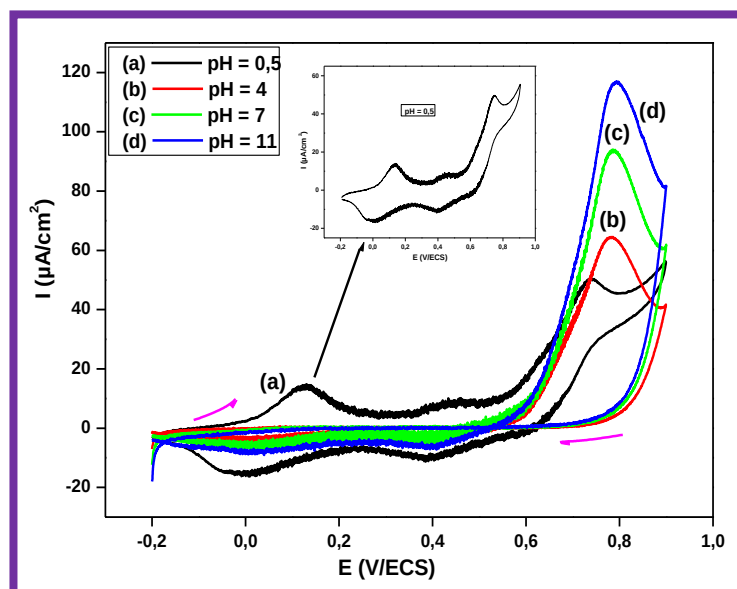


Figure III-4: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M + NaOH\ 0,1\ M + TiO_2\ 10^{-4}\ M)$, obtenus à $v = 10\ mV/s$, entre $- 0,2$ et $0,9\ V/ECS$.

L'origine de cet effet fait toujours l'objet de débat et plusieurs explications ont été proposées. Elles incluent les changements structuraux [34-36], de percolation [37, 38], et de la transition entre l'état isolant et l'état conducteur (transition entre état réduit et oxydé) [39], qui, eux changent en fonction du degré d'ordre qui accompagne le processus redox [40] (l'état oxydé est ordonné tandis que l'état réduit est désordonné). Toutefois, aucun modèle ne prend en compte le rôle de la polarisation sur la répartition ionique au voisinage de l'électrode, soit à l'électrode/interface de la polyaniline. Cela pourrait jouer un rôle important puisque les pics d'oxydo-réduction de polyaniline sont dépendants du pH [41].

I-2. Etude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode de titane oxydé

I-2-1. Influence du temps d'immersion de la plaque de titane

Nous avons suivi aussi dans cette étude l'effet du temps d'immersion. L'étude est faite pour différents temps d'immersion 10, 20 et 40 min, à potentiel imposé ($E_{\text{imposé}} = 0,6\ V/ECS$) et le pH de la solution est égale à 3. Ces paramètres ont été choisis de sorte à

se trouver dans les conditions de passivation de l'électrode donc de formation d'oxyde de titane (TiO₂) sur la surface de la plaque de titane. La figure III-5 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode de titane oxydé par une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + NaOH 0,1 M). Les courbes ont été enregistrées à $v = 10 \text{ mV/s}$, sur un domaine de potentiel compris entre $-0,45$ et $1,20 \text{ V/ECS}$.

Comme le montre les voltampérogrammes cycliques nous remarquons l'absence de pics d'oxydation ou de réduction sur tout le domaine de potentiel allant de $-0,45$ à $1,20 \text{ V/ECS}$ suggérant de ce fait que l'électrode de titane oxydée lors de l'immersion dans une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M) est stable sur une large domaine.

Toutefois, un fort courant de réduction est observé à partir de $-0,30 \text{ V/ECS}$, ce dernier peut être attribué au dégagement d'H₂ sur l'électrode. On rappelle que ce dernier est observé sur platine à un potentiel plus élevé, attestant que la surtension de dégagement d'H₂ est plus basse sur le titane oxydé que sur platine. Ce faible courant observé sur un large domaine de potentiel résulte probablement de la passivation de l'électrode de titane donc de la formation d'une couche d'oxyde de titane (TiO₂), sur sa surface, qui lui est faiblement conducteur. Le temps nécessaire pour passiver totalement est de 40 min, ceci est justifié par l'élargissement du domaine de non électroactivité dans le sens anodique où un faible courant est observé. Ainsi, l'électrode de titane oxydé (passivé) se montre aussi noble que celle de platine.

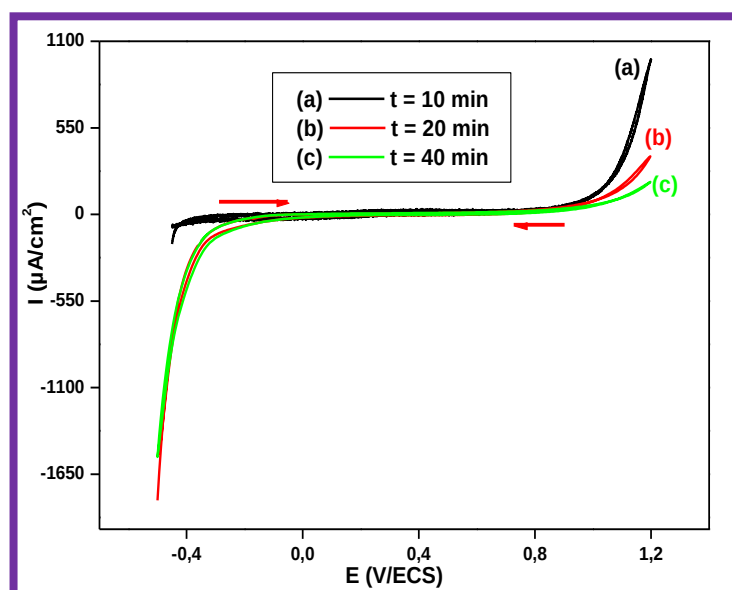


Figure III-5: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode de titane oxydée dans une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), obtenus pour différent temps d'immersion, à pH = 3 et à $E_{\text{imposé}} = 0,6 \text{ V/ECS}$.

I-2-2. Electropolymérisation de l'aniline sur une plaque de titane oxydé

Il est connu que le titane est un métal qui s'oxyde très facilement, même à l'air, ce qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde de titane grisâtre sur sa surface. Cette couche d'oxyde qui, elle, passive l'électrode, ce qui, aussi, améliore la tenue à la corrosion du métal sur un large domaine de potentiel a des propriétés semi-conductrices. Ainsi, nous avons fait cette étude dans le but d'avoir une idée sur le comportement électrochimique de l'aniline sur cet oxyde formé sur la surface de la plaque de titane. Ce qui nous permettra de le comparer avec l'oxyde de titane incorporé dans le film à partir de la solution.

Dans la figure III-6 sont représentés les voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), enregistrés à $v = 10$ mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS. L'étude a été faite en utilisant comme électrode de travail une plaque de titane oxydé.

On remarque l'apparition des pics d'oxydation et de réduction des trois couples redox habituellement observées dans le cas de l'électrode de platine. Ceci est accompagné d'un très léger déplacement du potentiel des pics d'oxydation vers des valeurs plus positives et ceux des pics de réduction vers des valeurs de potentiel plus négatives. L'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction augmente lors du balayage de potentiel successif.

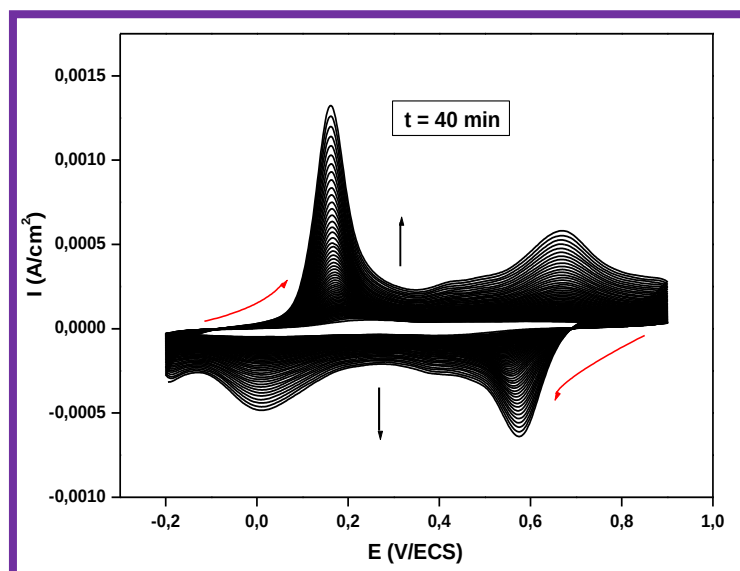


Figure III-6: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M). Enregistrés à $v = 10$ mV/s, obtenus pour un temps d'immersion de 40 min sur une plaque de titane oxydé.

La comparaison des voltampérogrammes cycliques (60^{ème} cycle) correspondant aux films de polyaniline déposés sur la plaque de titane oxydé obtenues à différent temps d'immersion montre une augmentation des courants (figure III-7). Toutefois, il est constaté que pour des durées supérieures à 20 min, cette augmentation de l'intensité des courants des pics devient moins importante, suggérant par ce fait que la modification de la structure de la couche d'oxyde de titane formé cesse à partir d'une certaine durée qui, elle est nécessaire pour la formation d'une couche d'oxyde stable.

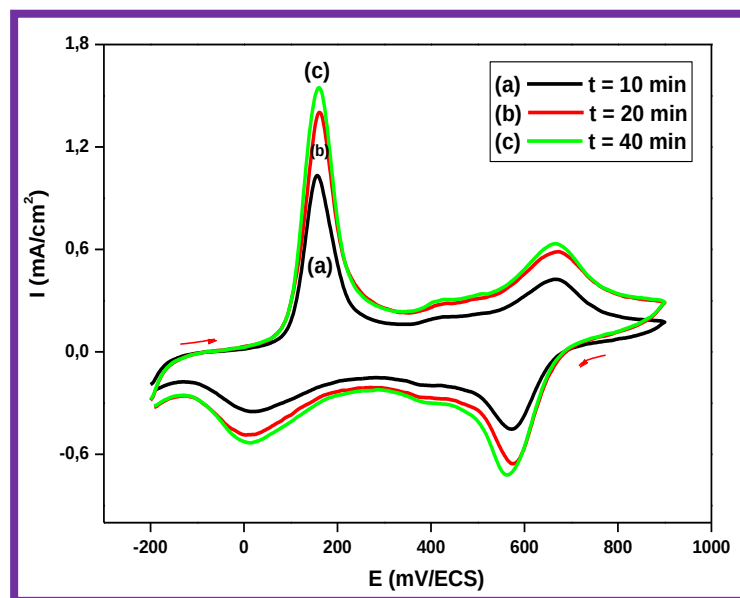


Figure III-7: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), sur une plaque de titane oxydé obtenues à différent temps d'immersion.

A la lumière de ces observations, nous pouvons dire que le titane oxydé se comporte dans ce milieu comme une électrode de platine attestant, à cet effet, que le titane oxydé peut servir d'électrode de travail dans l'étude de comportement électrochimique de l'aniline. L'absence de pics d'oxydation et de réduction, propres de titane dans ce domaine de potentiel est du au fait que le titane est non électroactif dans cette plage de potentiel ou que ceci résulte de sa très bonne tenue à la corrosion, en raison de la passivation par une couche d'oxyde de titane qui s'est formé sur sa surface. On note, à cet effet, que comme, il a été constaté dans le cas du platine que le comportement (position du potentiel et intensité de courant des pics) de l'électrode PANI/TiO₂ est très similaires à celui du monomère [42].

I-3. Etude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode d'ITO

I-3-1. Electropolymérisation de l'aniline: Effet du pH de la solution en absence de l'oxyde de titane

Les voltampérogrammes cycliques représentés sur la figure III-8 sont relatifs à une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + NaOH 0,1 M), obtenus pour différent pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11), enregistrés à $v = 10$ mV/s, entre $-0,2$ et $0,9$ V/ECS. L'étude est faite en utilisant comme électrode de travail une lame d'ITO.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour pH = 0,5 montrent lors du balayage de potentiel positif deux pics d'oxydation qui sont observés respectivement aux potentiels: $E_{pa1} = 0,142$ et $E_{pa2} = 0,441$ V/ECS, et lors du balayage négatif deux pics de réduction qui sont observés respectivement aux potentiels: $E_{pc1} = 0,0066$ et $E_{pc2} = 0,380$ V/ECS. Ces pics ne sont observés que lors des premiers cycles et ils ne sont nettement observés que sur une électrode toute nue, avant formation de dépôt de polyaniline. L'ensemble des deux pics est remplacé par une large vague d'oxydation plus intense qui s'étend de $0,4$ à $0,8$ V/ECS. Ceci résulte probablement de l'effet capacitif qui devient plus important en raison de la présence du dépôt formé sur l'électrode. On note, par comparaison à ce qui a été constaté dans le cas du platine; un changement de l'allure du voltampérogramme essentiellement à la fin du cyclage. Ceci est du probablement à la modification de la nature de structure du film ou de la double couche formée ou de la façon dont le film se trouve adsorbé. Ce changement de l'allure est aussi observé avec d'autres valeurs de pH et où on observe même une disparition des pics habituellement observés à l'aller et au retour du voltampérogramme pour des valeurs de pH basiques. Les films obtenus dans ce cas sont aussi non électroactifs. De même on signale qu'un changement de couleur du film avec la valeur de pH. Ceci montre bien que le pH influe énormément sur le mécanisme de formation de polymère et par conséquent sur les propriétés électrochimiques, optiques du film formé et sur le pourcentage de chaque forme de structure chimique présente dans le film formé, car il a été rapporté dans la littérature que diverses structures chimiques de polyaniline peuvent être présentes en même temps dans le dépôt. Ce changement est aussi observé à pH = 4 où on observe

l'apparition d'un épaulement et un pic d'oxydation qui sont observés aux potentiels: $E_{pa1} = 0,147$ et $E_{pa2} = 0,349$ V/ECS, et deux pics de réduction qui sont observés aux potentiels: $E_{pc1} = 0,034$ et $E_{pc2} = 0,295$ V/ECS. En effet, pour $pH = 7$, on remarque l'apparition de deux pics anodiques à $E_{pa1} = 0,178$ et $E_{pa2} = 0,268$ V/ECS et un épaulement cathodiques très faiblement intenses à $E_{pc1} = -0,012$ V/ECS qui correspondent à l'oxydation et la réduction de la polyaniline. Ceux-ci sont suivis d'un fort cout à la fin qui diminue au court du cyclage. A $pH = 11$ on remarque la disparition totale des pics, observés habituellement à l'aller et au retour du VC en milieu acide. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace d'une manière très significative vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Ceci est donc accompagné par une diminution de la réversibilité montrée par une augmentation de l'écart entre les pics. Pour le $pH = 0,5$ et 4 l'intensité de ces pics augmente lors du cyclage. Toutefois, pour le $pH = 7$ et 11 l'intensité de courant diminue lors de cyclage.

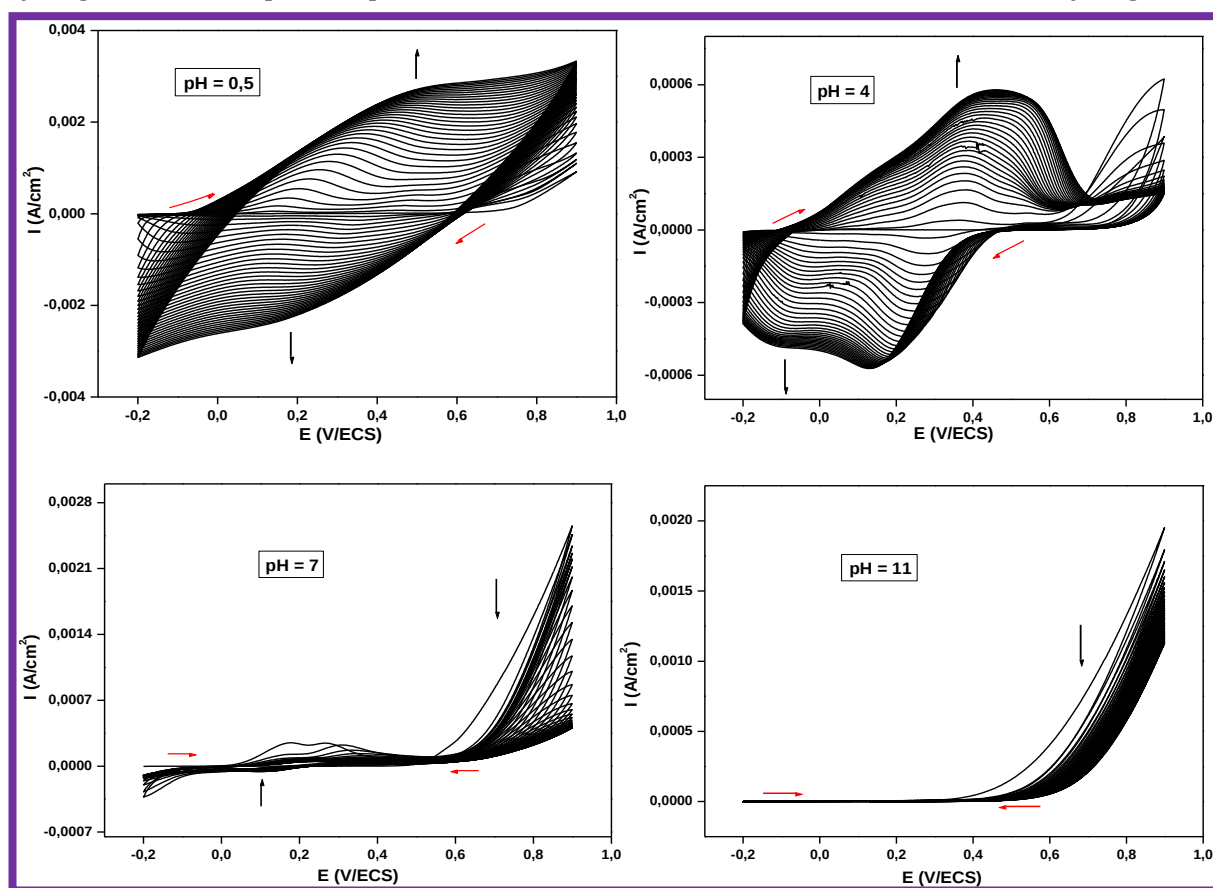


Figure III-8: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10^{-1} M dissous dans $H_2O/(LiClO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M)$, obtenus pour différent pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11), en absence de TiO_2 , enregistrés à $v = 10$ mV/s, entre $-0,2$ et $0,9$ V/ECS.

I-3-2. Electropolymérisation de l'aniline sur lame d'ITO: Effet du pH de la solution; étude effectuée en présence de l'oxyde de titane

Les voltampérogrammes cycliques obtenus en présence de TiO₂ 10⁻⁴ M montrent une bonne réversibilité redox dans les milieux aqueux de pH 0,5 et 4. Elles montrent aussi, comme dans le cas précédent, lors du balayage de potentiel deux couples pour le pH = 0,5 et pH = 4. Aussi, on observe pour un pH = 7, un pic d'oxydation et un épaulement lors du balayage négatif, alors qu'aucun pic n'est observé pour le pH = 11. Comme nous l'avons remarqué plus haut, ceci résulte du non électroactivité et la non solubilité de l'oxyde de titane dans le milieu. Le même déplacement de potentiel et d'augmentation des courants de pics ou vagues d'oxydation et de réduction, accompagné d'un écart à la réversibilité, qui résultent de l'effet capacitif qui lui devient de plus en plus important au fur et à mesure du cyclage est aussi constaté.

La superposition des voltampérogrammes cycliques (10^{ème} cycle) de l'aniline 10⁻¹ M dans une solution de H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M) en absence et en présence de TiO₂ 10⁻⁴ M maintenu en suspension par un légère agitation, pour différents pH de la solution sur une électrode d'ITO est montrée à la figue III-9. Les voltampérogrammes ont été enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s. On remarque que l'intensité des courants des pics diminue quand le semi conducteur est ajouté en solution, et ce quelque soit le pH, alors qu'un déplacement de potentiel d'oxydation vers des valeurs moins positives et ceux de la réduction vers des valeurs plus positives, donc d'une diminution de l'écart entre les potentiel anodique et cathodique a été constaté, suggérant par ce fait une amélioration de la réversibilité des différents couples. Ceci est probablement du à l'augmentation de la porosité du film du polymère, donc à la diminution de la surface de contact de la chaine de polymère avec la surface de l'électrode et ce, essentiellement pour des valeurs de pH acide.

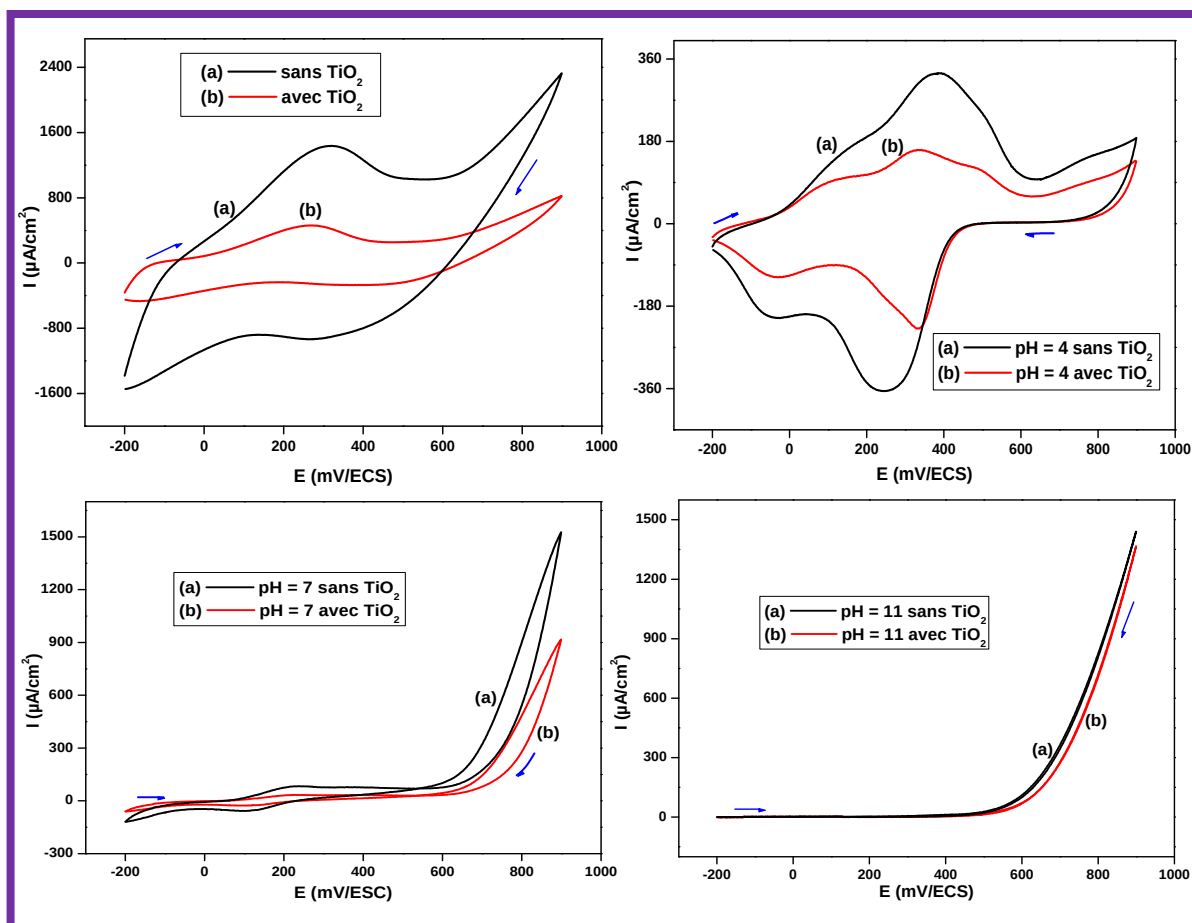


Figure III-9: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode d'ITO immergée dans une solution de An 10^{-1} M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + NaOH 0,1 M) en absence et en présence de TiO₂ 10^{-4} M, obtenus pour différents pH de la solution, à $v = 10$ mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.

I-3-3. Effet de la concentration de l'oxyde de titane

La figure III-10 représente les voltampérogrammes cycliques (6^{ème} cycles) relatifs à la solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), contenant de l'aniline à une concentration de 10^{-1} M, et du TiO₂ à différentes concentrations (0, 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M) indiquées sur les courbes, obtenus à $v = 10$ mV/s, sur une gamme de potentiel allant de - 0,2 à 0,9 V/ECS, en utilisant comme électrode de travail une lame d'ITO.

Les voltamogrammes cycliques obtenus montrent deux couples redox réversibles. Le premier couple d'oxydo-réduction correspond à la transition de la leucoéméraldine en éméraldine. Il a été établi que le deuxième couple peut avoir une origine différente: il peut indiquer la présence d'oligomères ou de produits de dégradation [15], ou de segments de polymère ortho-couplé ou de la formation de chaînes

réticulées [19, 20] dans la matrice de polymère. Ces derniers disparaissent au cours du balayage successif de potentiel, pour être remplacé par un seul pic très large, d'oxydation et un autre de réduction. Toutefois, l'incorporation de TiO₂ provoque une légère diminution de l'intensité de courant des pics anodique et cathodiques en raison d'une couche plus épaisse du composite (PANI+TiO₂). Ceci est accompagné par un léger déplacement du potentiel de pic anodique vers les valeurs moins positives et de pic cathodique vers des valeurs plus positives, par rapport aux valeurs du film PANI seul, ce qui se traduit par une variation de la réversibilité du processus électrochimique. Ceci est probablement dû à la modification de la structure du film PANI par l'incorporation des nanoparticules de TiO₂ pendant la croissance du polymère. L'absence de tout autre pic propre au TiO₂ peut être expliquée par le fait que ce matériau inorganique semi-conducteur n'est pas actif électrochimiquement en raison de son insolubilité dans le milieu. Ainsi, la figure III-10 suggère que la transformation de l'éméraldine en pernigraniline se produit simultanément avec la formation de porteurs de charge (polarons et bipolarons) dans la PANI [43].

L'écart entre les pics d'oxydation et de réduction devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la concentration augmente, suggérant par ce fait une amélioration de la réversibilité.

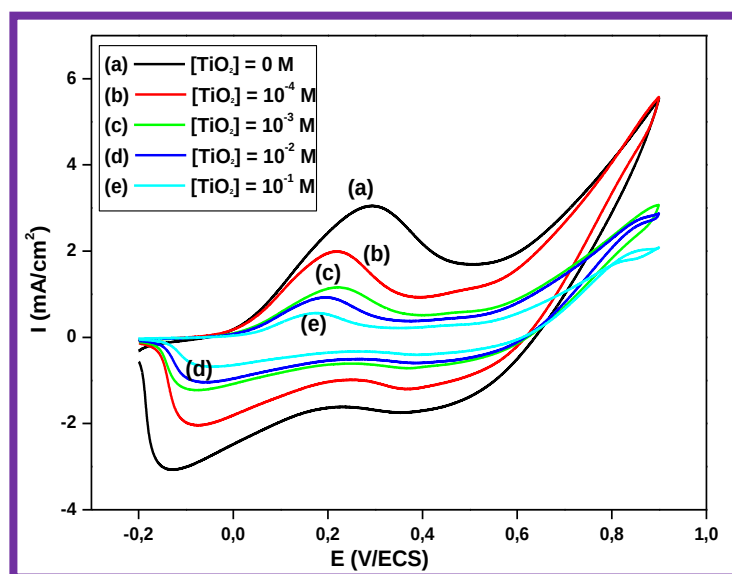


Figure III-10: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), obtenus pour différentes teneurs en TiO₂, enregistrés à v = 10 m V/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS.

II) Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode efficace pour explorer les propriétés interfaciales de surface d'électrodes modifiées [44]. Habituellement, une interaction spécifique d'un électrolyte avec la surface de l'électrode est indiquée par un changement dans l'impédance ou un changement de la capacité ou de l'admittance de l'électrode [45, 46]. Pour le cas présent, une fois que le film de PANI ou de matériau composite (PANI+TiO₂) est obtenu sur la surface de l'électrode de platine, ou plaque de titane, ou ITO. Il est ensuite lavé avec de l'acétone afin d'éliminer les molécules du monomère restant dans le film. Ce dernier est analysé par spectroscopie d'impédance dans un système solvant/électrolyte support en absence de l'aniline et de semi conducteur [47], au potentiel d'abandon. Les expériences d'impédance sont effectuées pour caractériser les interfaces de l'électrode/film de polymère/électrolyte.

II-1. Etude sur une électrode platine

II-1-1. Effet de la concentration de l'aniline

La figure III-11 représente les diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode de platine sur laquelle est déposée un film de polyaniline immergé dans une solution aqueuse contenant (LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M). Le film de polyaniline est obtenu à partir des solutions contenant une concentration variable d'aniline (10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon des quatre concentrations qui sont respectivement E_{ab} = 0,95; 0,76; 0,61 et 0,41 V/ECS, avec une perturbation de 10 mV.

Nous remarquons que le diagramme est constitué vers les hautes fréquences d'un demi-cercle qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge suivi vers les basses fréquences par une droite caractéristique d'un processus diffusionnel [48, 49]. Il est constaté aussi que le diamètre du demi-cercle augmente avec l'augmentation de la concentration d'aniline. Ce qui suggère que le film qui se forme sur l'électrode devient moins conducteur et plus capacitif pour des concentrations élevées. Selon ce qui est

montré dans d'autres études [42, 50-53], ces caractéristiques sont typiques d'un métal revêtu par un film de polymère dans la configuration asymétrique métal/film/électrolyte. Ce résultat implique que le film obtenu à partir de la faible concentration d'aniline a une meilleure conductivité électronique que ceux obtenus pour de fortes concentrations de la PANI/Pt et il peut garantir l'échange plus rapide d'électrons à l'interface électrolyte/électrode. Tout les demi cercles commencent à partir d'une même résistance R_{Ω} (Z) = 10 Ω .cm². Ceci signifie que la résistance de l'électrolyte reste pratiquement inchangée. Les droites de diffusion sont toutes presque parallèles donc de mêmes pentes. Il ressort de ceci que le processus de diffusion de l'espèce électroactive est indépendant de la concentration de l'aniline.

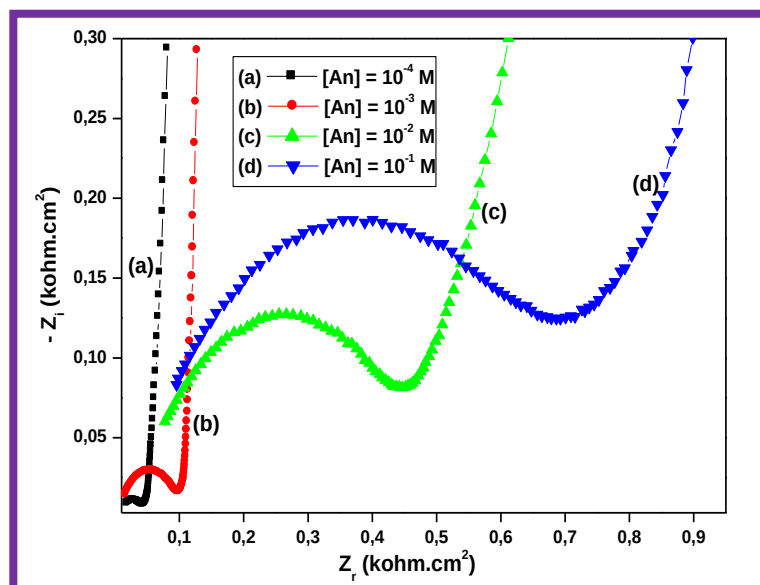


Figure III-11: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/Pt dans une solution exempte de monomère H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV.

II-1-2. Effet de la concentration de l'oxyde de titane

La propriété électrique de la polyaniline est un facteur important qui pourrait être modifié par l'addition de dopants minéraux dont les dimensions peuvent être l'échelle nanométrique [54].

La figure III-12 représente les diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode du PANI/Pt et au matériau composite (PANI+TiO₂)/Pt obtenu à partir d'une solution aqueuse

(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M) contenant 10⁻¹ M d'aniline, et d'oxyde de titane qui, lui est maintenu en suspension par une légère agitation. Le film est obtenu pour différentes concentrations d'oxyde de titane (0, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une perturbation de 10 mV, au potentiel d'abandon respectivement à 0,350; 0,310; 0,300; 0,280 et 0,230 V/ECS.

Les diagrammes de Nyquist montrent vers les hautes fréquences un demi cercle caractéristique d'un processus de transfert de charge et vers les basses fréquences une droite presque parallèle à l'axe des imaginaires qui est caractéristique d'un processus bloquant. Le diamètre du demi-cercle (la résistance du matériau composite) augmente avec l'ajout de TiO₂, ceci suggère que le film qui lui, devient de plus en plus capacitif et moins conducteurs aux fortes teneurs en TiO₂.

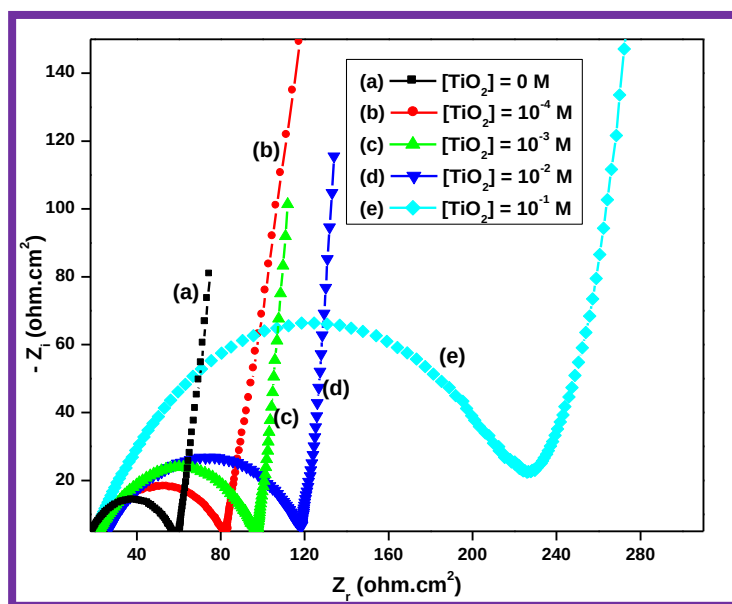


Figure III-12: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/Pt et de (PANI+TiO₂)/Pt dans une solution exempte de monomère H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV.

II-1-3. Effet du pH de la solution

La figure III-13 représente les diagrammes d'impédances relatifs à une électrode de platine modifiée par un film de (PANI+TiO₂) obtenus pour différentes valeurs du pH de la solution. La variation de pH est obtenue par dosage de la solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + An 10⁻¹ M + TiO₂ 10⁻⁴ M) par le NaOH 0,1 M. Ce film est analysé dans une

solution aqueuse contenant (LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une perturbation de 10 mV, obtenues au potentiel E_{ab}: 0,610; 0,760; 0,095 et 1,540 V/ECS, respectivement pour pH = 0,5; 4; 7 et 11.

Les diagrammes de Nyquist montrent vers les hautes fréquences un demi-cercle caractéristique d'un processus de transfert de charge et vers les basses fréquences des droites presque parallèles à l'axe des imaginaires qui sont caractéristiques d'un processus bloquant. En milieu basique, le demi-cercle est très capacitif. Toutefois, le rayon de demi-cercle décroît avec la diminution du pH et la pente de la droite de diffusion reste pratiquement similaire dans tous les cas observés. Comme le montrent les diagrammes d'impédance, la résistance d'électrolyte (R_Ω) du composite (PAN+TiO₂)/Pt, varie avec le changement des valeurs de pH. Ces changements de R_Ω indiquent que la structure, l'adhésion à la surface de l'électrode et les propriétés physiques du matériau composite PANI+TiO₂ sont très dépendants de la valeur du pH de la solution colloïdale.

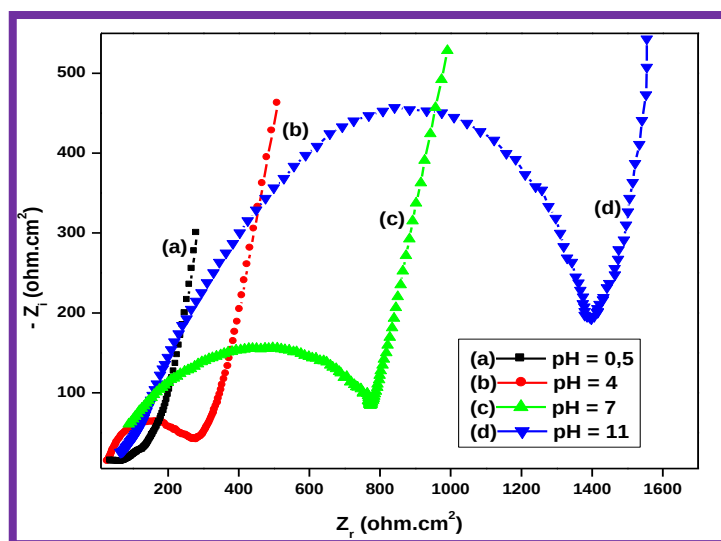


Figure III-13: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de (PANI+TiO₂)/Pt, obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution: H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + An 10⁻¹ M + TiO₂ 10⁻⁴ M + NaOH 0,1 M) et analysé dans une solution en absence de l'An et le TiO₂.

II-2. Etude sur une électrode de titane oxydée: effet du temps d'immersion

La figure III-14 représente les diagrammes de Nyquist relatif à une électrode de titane oxydé, obtenues pour différent temps d'immersion, l'électrode est modifiée par un film

de polyaniline formé à partir d'une solution d'aniline de concentration 10^{-1} M, immergé dans une solution aqueuse contenant (H_2SO_4 0,5 M + LiClO_4 0,1 M). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, et elles sont obtenues au potentiel d'abandon, E_{ab} ($t = 10$ min) = 0,029 V/ECS, E_{ab} ($t = 20$ min) = 0,018 V/ECS et E_{ab} ($t = 40$ min) = 0,016 V/ECS, avec une perturbation de 10 mV.

Les courbes obtenues sont composées d'un demi-cercle aux hautes fréquences suivi d'une droite aux basses fréquences qui sont caractéristiques respectivement d'un processus de transfert de charge et d'un autre correspondant au processus diffusionnel [48, 49]. Notons aussi que les diagrammes commencent à partir d'une résistance R_Ω (Z) = 1,138; 0,550 et 1,113 $\Omega.\text{cm}^2$, respectivement pour $t = 10$; 20 et 40 min, qui, elle représente la résistance de l'électrolyte. Ces dernières sont très faibles, ce qui montre bien que le milieu électrolytique est conducteur. On remarque aussi que le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.

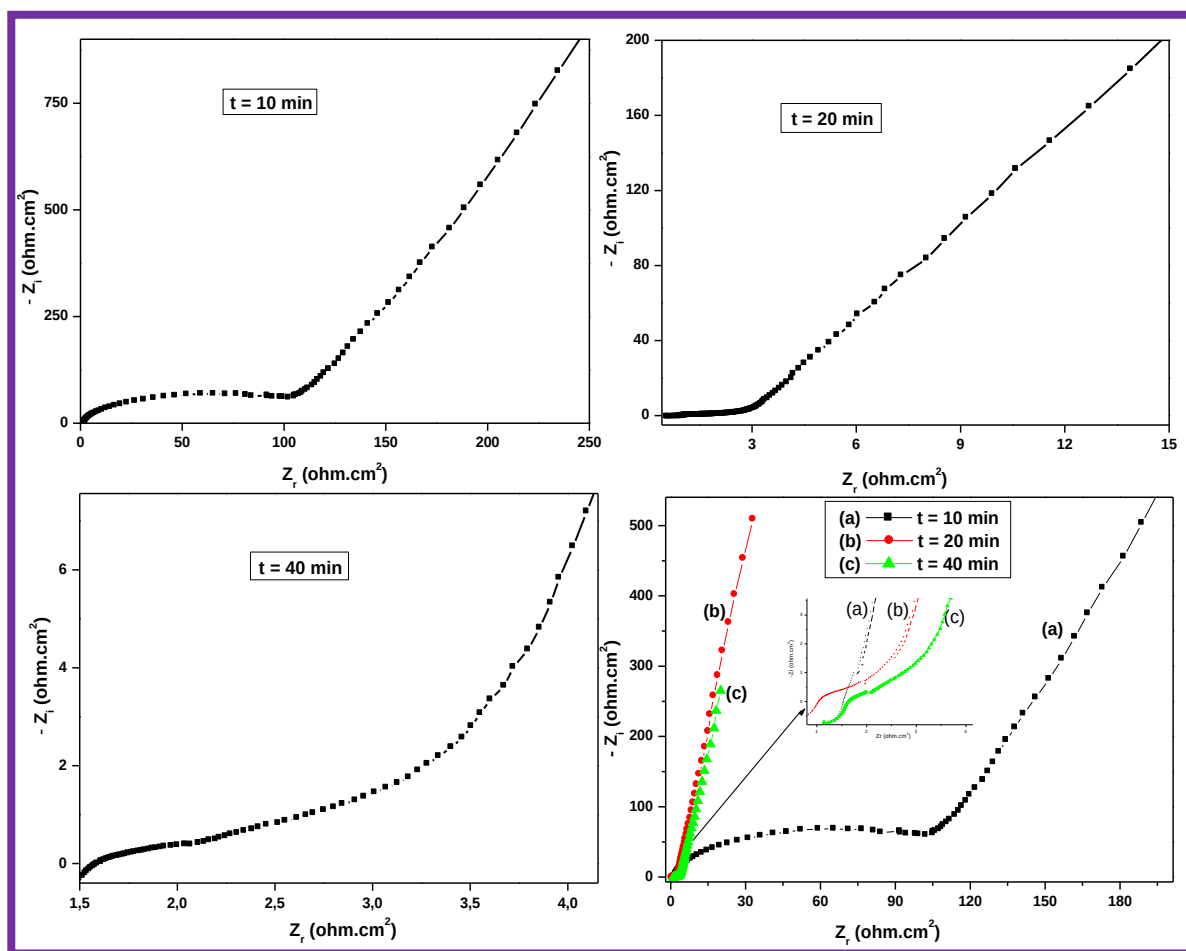


Figure III-14: Diagramme de Nyquist relatif au film de PANI/TiO₂ obtenus pour différents temps d'immersion, dans une solution $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4$ 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M).

Les paramètres électriques tirés à partir des diagrammes de Nyquist sont données dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Paramètres électriques correspondants aux films composites obtenus pour différent temps d'immersion:

Temps d'immersion (min)	10	20	40
R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,138	0,550	1,113
Diamètre ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	137,2	3,679	2,621
C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	92,79	489,7	325,2

II-3. Etude sur plaque d'ITO

II-3-1. Effet de la concentration de l'oxyde de titane

La figure III-15 représente les diagrammes d'impédances relatifs à une électrode de platine modifiée par un film de polyaniline, obtenu à partir d'une solution de monomère 10^{-1} M, dans laquelle est incorporée l'oxyde de titane (PANI+TiO₂)/ITO. Le film est obtenu pour différentes concentrations d'oxyde de titane. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 Hz et 10 mHz, au potentiel d'abandon E_{ab} : 0,180; 0,230; 0,300; 0,420 et 0,560 V/ECS, respectivement pour les concentrations de l'oxyde de titane: 0, 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M, avec une perturbation de 10 mV. L'électrode modifiée est analysée dans une solution aqueuse contenant (LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M).

Il ressort clairement de cette figure que l'amplitude de Z_r ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$) varie avec la concentration de l'oxyde de titane. Les diagrammes de Nyquist donnent un demi-cercle qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge à des fréquences élevées, suivie d'une ligne droite à des fréquences basses correspondant à un processus de diffusion [48, 49]. Il est également observé que le diamètre du demi-cercle obtenu vers les hautes fréquences augmente avec la concentration de dioxyde de titane. La résistance du matériau composite, représentée par le rayon du demi-cercle, dont le plus petit est obtenu pour la PANI non dopé. Ce dernier est plus important pour des teneurs

élevées en TiO₂. Ainsi, on remarque que l'augmentation de la concentration fait accroître le rayon et par conséquent fait diminuer la conductivité du film qui se forme sur l'électrode. Les droites observées vers les basses fréquences sont parallèles donc de mêmes pentes. Ceci montre que le comportement électrochimique est régi par un même processus de diffusion. La présence de TiO₂ dans le film de polymère influe sur les valeurs d'impédance électrochimique et rend la boucle plus capacitive. La résistance de l'électrolyte (R_{Ω}) et la capacité de double couche (C_{dl}) du matériau composite PANI+TiO₂, calculées après extrapolation des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau III-2.

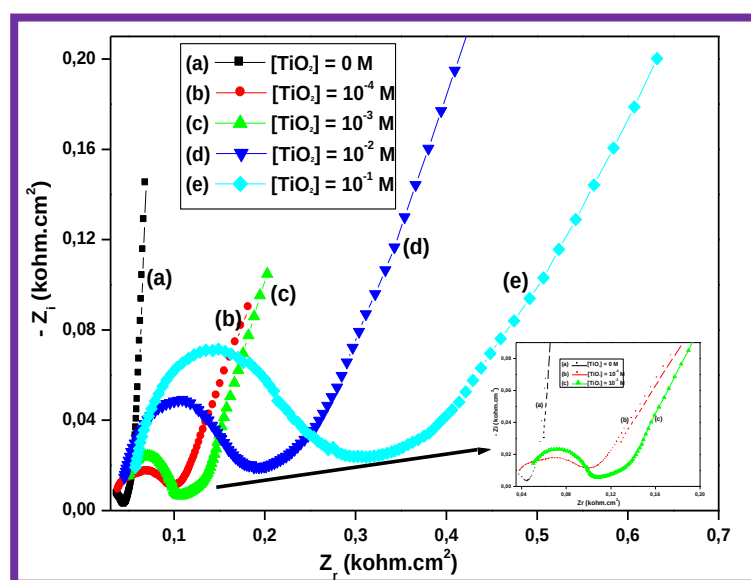


Figure III-15: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/ITO et de (PANI+TiO₂)/ITO dans une solution exempte de monomère H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV.

Tableau III-2: Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes concentrations d'oxyde de titane:

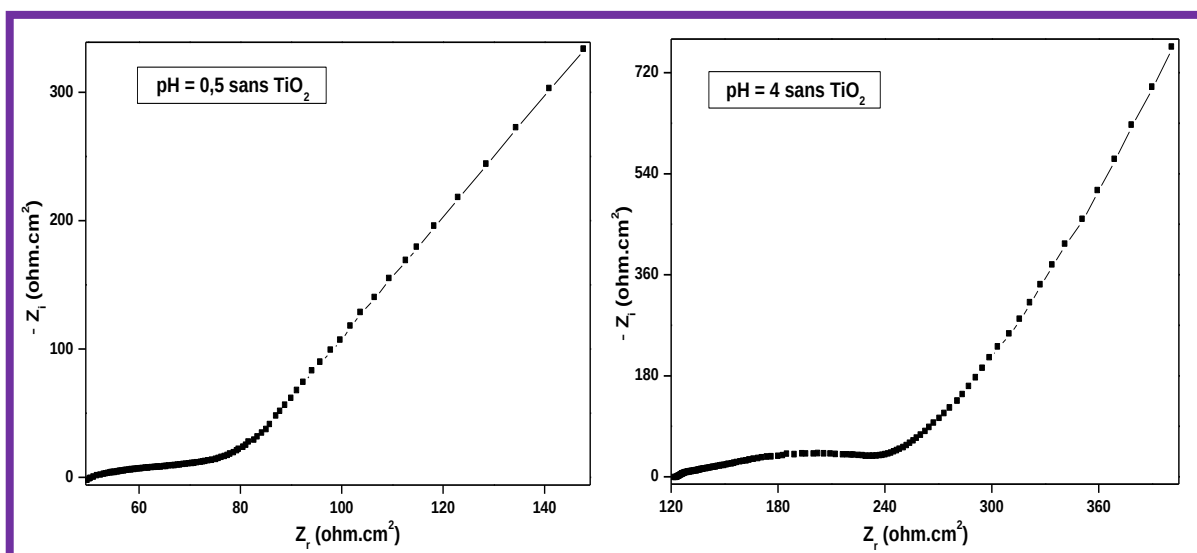
PANI+TiO ₂					
[TiO ₂] (M)	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
R_{Ω} (Ω .cm ²)	30	29	39,59	28,37	49,79
Diamètre (Ω .cm ²)	98,32	138,20	69,2	144,7	219,8
C_{dl} (μ F/cm ²)	1,838	44,28	8,596	14,67	10,80

II-3-2. Effet du pH de la solution**II-3-2-1. Etude en absence de semi conducteur**

La figure III-16 représente les diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode d'ITO modifiée par le film de polyaniline obtenu pour différentes valeurs du pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11), en absence de semi conducteur. La variation de pH est obtenue par dosage de la solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + An 10⁻¹ M), par une solution de soude NaOH 0,1 M. Le film est analysé dans une solution aqueuse contenant (LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une perturbation de 10 mV, obtenues au potentiel d'équilibre E_{ab} qui, lui varie avec le pH de la solution.

La figure III-16 montre deux processus distincts; un arc de cercle à des fréquences élevées, caractéristique d'un processus contrôlé par un transfert de charge, suivie par une droite dans les basses fréquences qui est propre au processus de diffusion, à l'interface métal/polymère/solution [48, 49]. Ceci est remarqué à pH acide et neutre. Ainsi, on observe que la boucle est plus capacitive en milieu basique.

Cependant, le rayon de demi-cercle décroît avec la diminution du pH et la pente de la droite de diffusion reste pratiquement similaire dans tous les cas observés. Alors que pour des valeurs de pH proches d'un milieu basique (pH = 11), on observe un changement de l'allure du diagramme et où dans ce cas on remarque l'apparition de deux arcs de cercles aux fortes fréquences, suggérant deux processus de transfert, suivie d'une droite aux faibles fréquences qui est caractéristique d'un processus de diffusion.



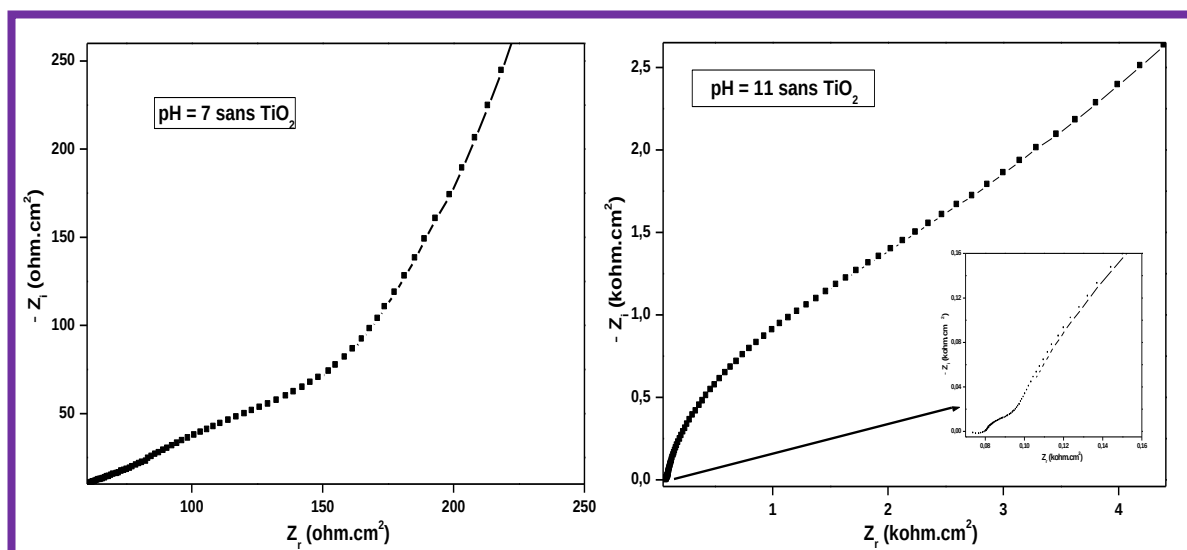


Figure III-16: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/ITO, obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11): H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + An 0,1 M + NaOH 0,1 M) et analysés dans une solution en absence du monomère.

Les paramètres électriques tirés à partir des diagrammes de Nyquist sont données dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution en absence de semi-conducteur:

PANI				
pH de solution	0,5	4	7	11
R _Ω (Ω.cm ²)	49,953	122,166	30,082	74,179 94,904
Diamètre (Ω.cm ²)	35	124,1	154,52	60,85 4998
C _{dl} (μF/cm ²)	4,847	29,74	32,99	2,291 36,91

II-3-2-2. Etude en présence de semi conducteur

La figure III-17 représente les diagrammes d'impédances relatifs à une électrode d'ITO modifiée par un film de (PANI+TiO₂) obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution

(0,5; 4; 7 et 11). La variation de pH est obtenue par dosage de la solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + An 10⁻¹ M + TiO₂ 10⁻⁴ M), par une solution de soude NaOH 0,1 M. Ce film est analysé dans une solution aqueuse contenant (H₂SO₄ 0,5 M + LiClO₄ 0,1 M). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une perturbation de 10 mV, obtenues au potentiel d'équilibre E_{ab} qui, lui varie avec le pH de la solution.

Les diagrammes de Nyquist obtenus en présence de TiO₂ 10⁻⁴ M montrent comme précédemment vers les hautes fréquences un demi-cercle caractéristique d'un processus de transfert de charge et vers les basses fréquences une droite caractéristique d'un processus de diffusion, ceci est observé pour pH = 0,5; 4 et 7. Alors que pour des valeurs de pH basique (pH = 11), on observe un changement de l'allure du diagramme qui dans ce cas montre l'apparition de deux arcs de cercles sur toute la gamme des fortes fréquences, suggérant la présence de deux processus de transfert, suivie d'une droite aux faibles fréquences. Aussi on remarque que les diamètres de demi-cercles relatifs aux matériaux composites à des pH acide et neutre sont plus petits que ceux obtenus en milieu basique, ceci suggère une diminution de la résistance de transfert de charge. Ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité, résultant probablement de la diminution de l'effet capacitif qui devient de moins en moins important pour des films de polyaniline modifiés par incorporation du semi-conducteur.

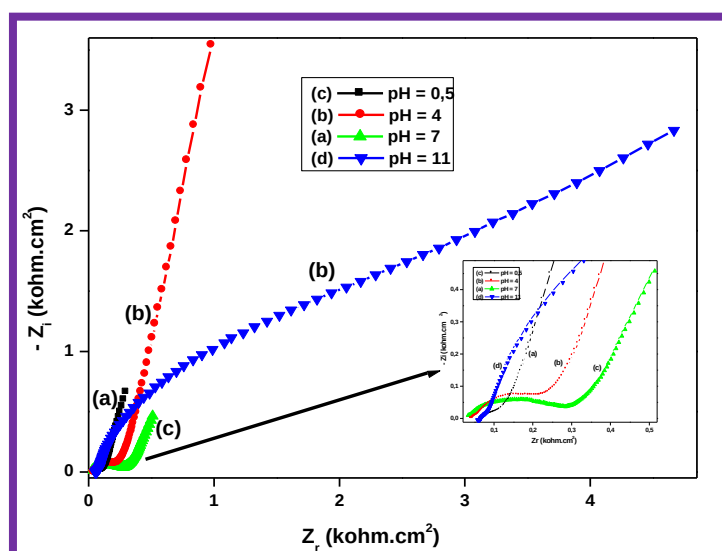


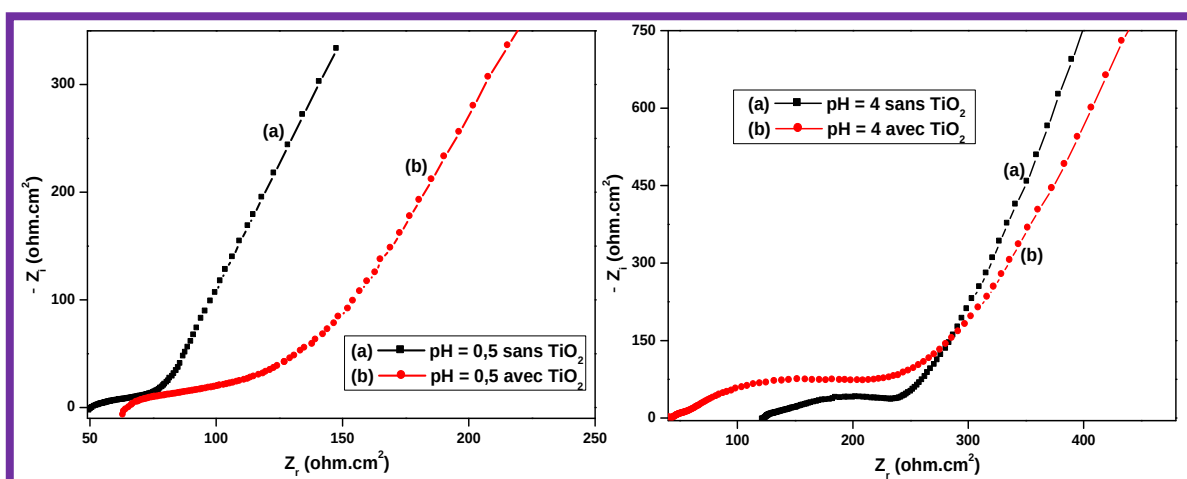
Figure III-17: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de (PANI+TiO₂)/ITO, obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11): H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M An 10⁻¹ M +TiO₂ 10⁻⁴ M + NaOH 0,1 M). L'analyse du film est effectuée dans une solution en absence de monomère et de TiO₂.

Les paramètres électriques obtenus à partir des diagrammes de Nyquist sont données dans le tableau III-4.

Tableau III-4: Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution en présence de TiO₂:

PANI+TiO ₂				
pH de solution	0,5	4	7	11
R _Ω (Ω.cm ²)	63,283	40,813	30,122	53,794 83,458
Diamètre (Ω.cm ²)	158,4	286,7	333,81	115,8 3764
C (μF/cm ²)	4,710	28,43	30,71	0,952 14,22

La comparaison entre les courbes correspondantes à la polyaniline non et dopé par le TiO₂ (figure III-18) ne montre qu'un léger changement de l'allure du diagramme de Nyquist et ce, quelque soit le pH de la solution, ce qui signifie que la saturation par le TiO₂ du film est rapidement atteinte, ou que la saturation du film de polymère par le semi-conducteur ne nécessite qu'une très faible quantité du semi-conducteur. L'allure générale est pratiquement la même, ceci suggère que les phénomènes régissant la cinétique de transfert de charge et de diffusion ne sont que très peu affectés. Ce qui est dû probablement au la non électroactivité du TiO₂ et à la non solubilité dans le milieu. Cependant, pour le pH = 11 le diamètre de demi-cercle est plus grand, ce qui signifie par conséquent une augmentation de la résistance de transfert de charge. Ceci suggère que le film de ce dernier est moins conducteur et plus capacitif.



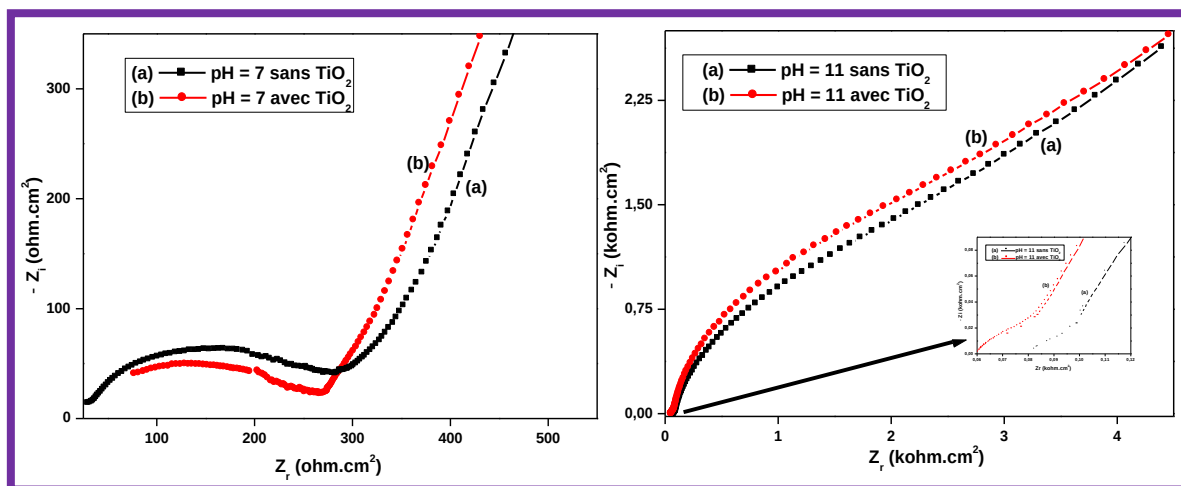


Figure III-18: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films obtenus pour différentes valeurs de pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11): H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M + An 10⁻¹ M + NaOH 0,1 M) en absence et en présence de semi conducteur et analysé dans une solution en absence du monomère et de TiO₂.

III) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-vis est l'un des principaux outils utilisés dans la caractérisation des échantillons de la polyaniline. La polyaniline a quatre formes stables: la leucoéméraldine, l'éméraldine, le sel d'éméraldine et la pernigraniline. Chaque forme montre des bandes dans le spectre UV-vis. Par exemple, l'éméraldine et le sel d'éméraldine ont deux bandes à 310-330 nm et 610-630 nm [55-62]. L'éméraldine entièrement protoné a deux bandes à 400-440 nm et >700 nm [63, 64].

III-1. Analyse des films de (PANI+TiO₂) obtenus à partir des différentes concentrations de l'aniline

Les spectres d'absorption UV-visible des films de matériau composite PANI+TiO₂ déposés sur des lames d'ITO enregistrés dans un domaine compris entre 200 et 1100 nm sont présentés sur la figure III-19. L'analyse est faite sur des films obtenus à partir de différentes concentrations d'aniline (10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M) et en présence de TiO₂ 10⁻⁴ M, dans une solution de H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), sur un domaine de balayage de potentiel compris entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, à $\nu = 10$ mV/s.

On observe l'apparition de deux bandes d'absorption très intense, la première située respectivement à $\lambda_{\max} = 394, 401, 367$ et 375 nm et l'autre très large observée à $\lambda_{\max} = 816, 850, 778$ et 816 nm. La première bande d'absorption est caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$ du polymère (PANI) [65, 66] et la deuxième est propre au dopant (ClO₄⁻) ou à celle du radical cation ou espèce (forme oxydée) de la PANI [67]. Aussi, un déplacement de la bande d'absorption principale est observé; celle-ci varie de $\lambda_{\max} = 375$ nm pour une concentration de 10^{-1} M à $\lambda_{\max} = 394$ nm lorsque la concentration atteint 10^{-4} M. L'absorbance devient plus importante sur toute la gamme des longueurs d'onde. Ce déplacement des bandes est attribué à l'augmentation de la concentration du monomère, qui, lui, conduit d'une manière significative à la modification de la structure du matériau et à l'obtention d'un autre matériau ayant d'autres propriétés optiques. On remarque aussi l'évolution de l'absorbance avec l'augmentation de la concentration d'aniline.

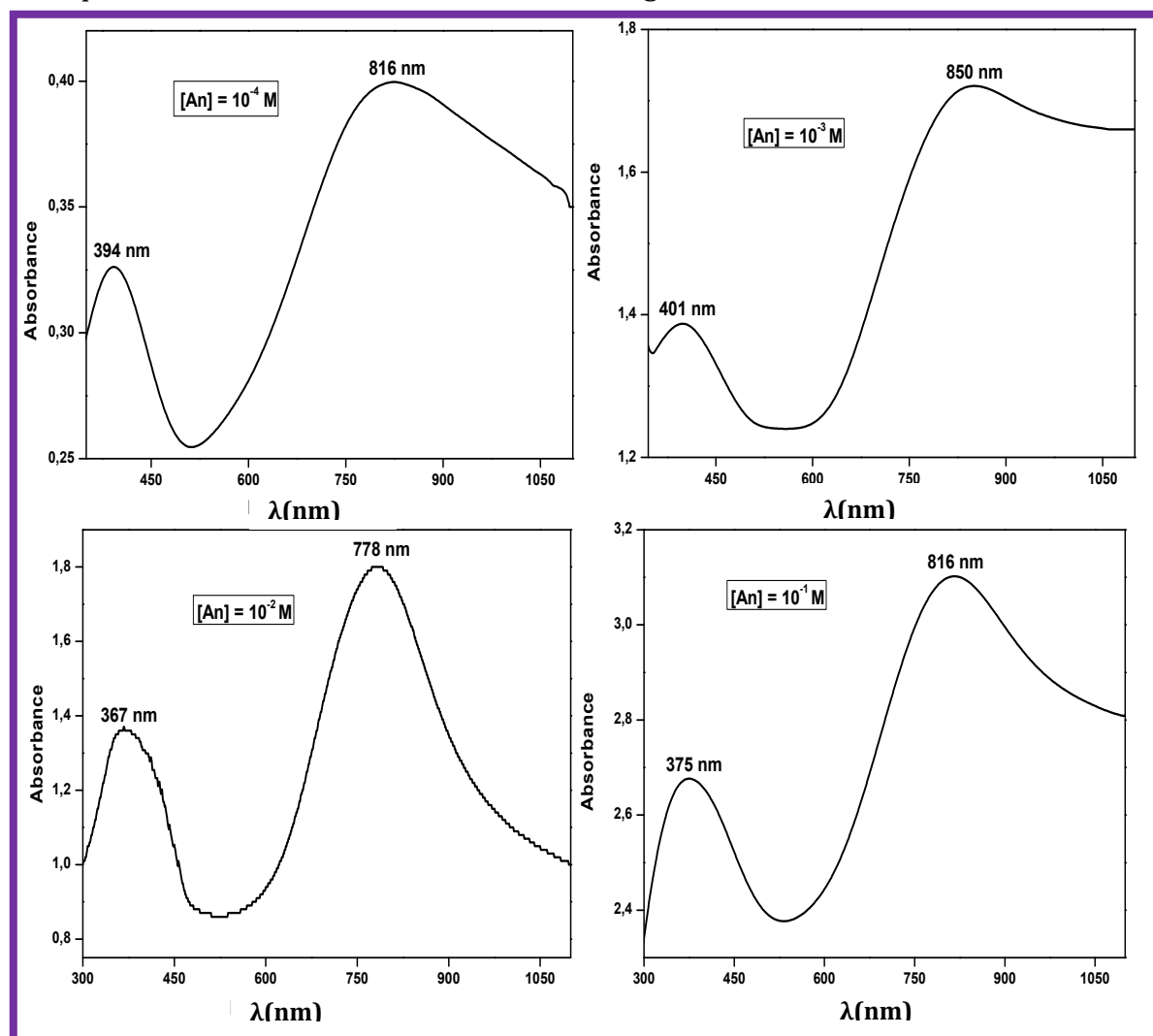
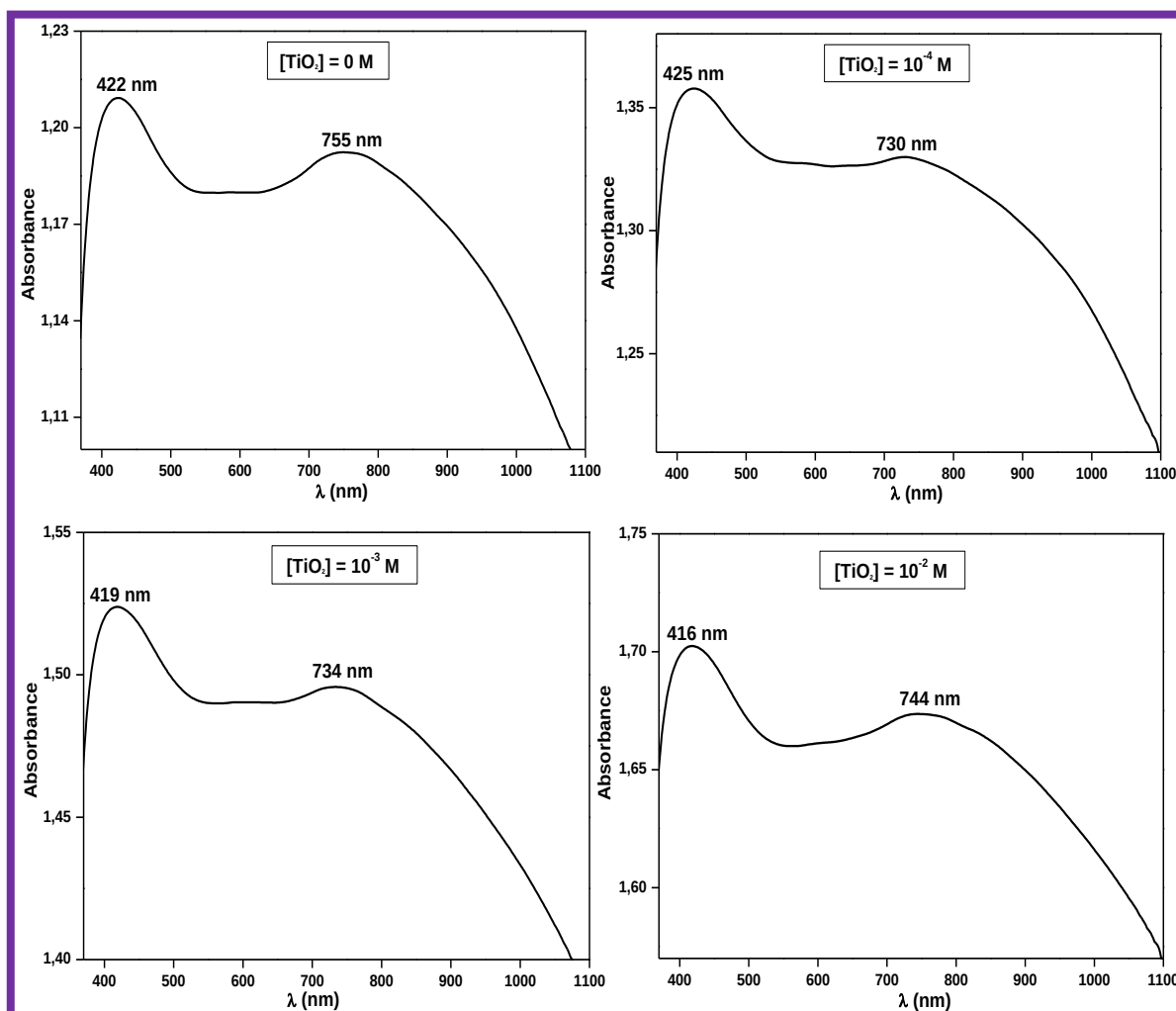


Figure III-19: Spectres UV-visible des films de (PANI+TiO₂)/ITO, obtenus pour différentes concentrations d'aniline (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M).

III-2. Analyse des films de (PANI+TiO₂) obtenus pour différents teneurs de TiO₂

Les films de matériau composite PANI+TiO₂ déposés sur des lames d'ITO sont analysés par spectroscopie UV-visible dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 1100 nm (figure III-20). L'analyse est obtenue pour différents teneurs de TiO₂ (0, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M), dans une solution de H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), sur un domaine de balayage de potentiel compris entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, à $v = 10$ mV/s.

Les spectres d'absorption UV-Visible des films de PANI et de matériau composite (PANI+TiO₂) déposés sur des lames d'ITO obtenues pour différents teneurs de TiO₂, montrent deux bandes d'absorption, l'une principale située à 422, 425, 419, 416 et 408 nm respectivement, attribuée à une transition électronique $\pi-\pi^*$ de la chaîne principale de polymère conjugué [65, 66], et l'autre bande plus large vers 755, 730, 734, 744 et 779 nm respectivement, correspondant à l'état oxydé du film dopé [67].



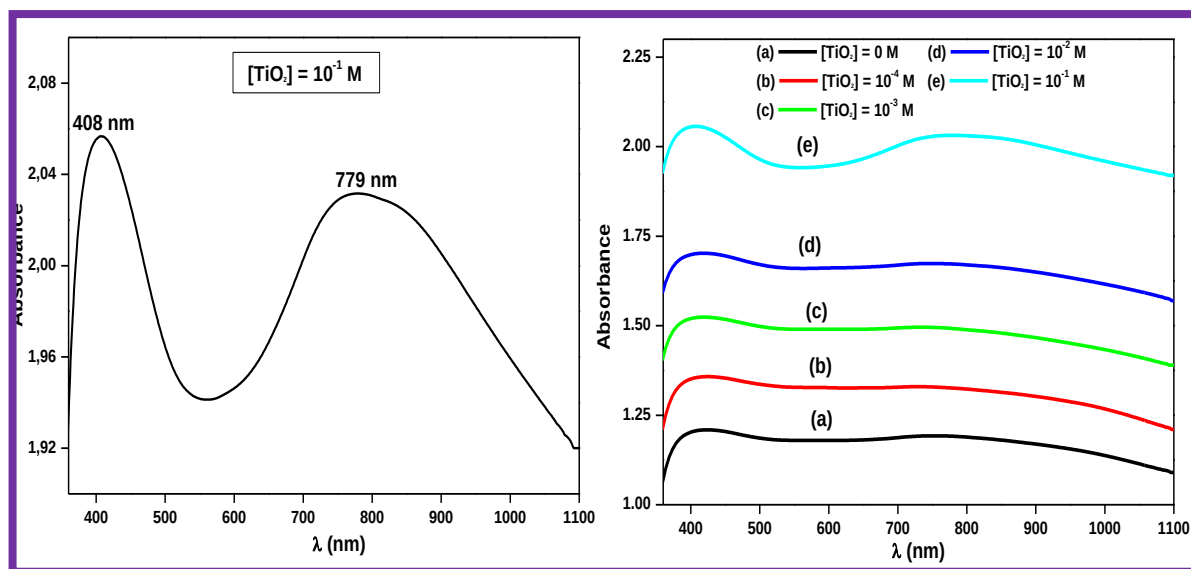


Figure III-20: Spectres UV-visible de films de (PANI+TiO₂)/ITO, obtenus pour différentes teneurs en TiO₂ (0, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M).

Ainsi, d'après les spectres de la Figure III-20 (b-e), correspondants aux films composites (PANI+TiO₂), on remarque que la densité optique ou absorbance (DO) du composite augmente avec la teneur en TiO₂. Ceci est attribué à l'interaction entre les nanoparticules de TiO₂ et de molécules du PANI [68] et à l'augmentation de la surface réelle par l'introduction de nanoparticules de TiO₂. Ceci est en accord avec les résultats antérieurs rapportés par d'autres travaux [69]. Il est rapporté que les fortes interactions dans les matériaux composites (organiques/inorganiques) est du à la formation de la liaison hydrogène entre le proton de N-H (PANI) et l'atome d'oxygène de l'oxyde de titane. La liaison hydrogène affaiblit celle de N-H, et fait ainsi augmenter son intensité [70]. J. L. Bredas et al [71] montrent que l'augmentation de l'absorption du matériau composite avec une concentration de CdS implique que la structure électronique de PPY est affectée par CdS. Les polymères conducteurs ont été récemment suggérés comme sensibilisateurs potentiels qui pourraient prolonger la photo-absorbance de TiO₂ dans la région du visible [72, 73].

Aussi, on peut noter d'une manière générale qu'il y a un léger déplacement de la longueur d'onde ($\lambda_{\max}$), de la première bande vers des valeurs plus faibles et pour la deuxième bande vers des valeurs plus importantes (pour les composites (PANI+TiO₂) par rapport au film de la PANI seul). Ceci est dû à ce que l'encapsulation de nanoparticules de TiO₂ a un effet sur le dopage du polymère conducteur PANI ou la formation

du complexe entre les nanoparticules de TiO₂ et la chaîne de la PANI [74-76].

**III-3. Analyse des films de PANI obtenus pour différents pH de la solution:
Etude en absence et en présence de TiO₂**

La figure III-21 représente les spectres UV-visible des films de polymère (PANI) et du matériau composite (PANI+TiO₂), déposés sur des lames d'ITO. L'analyse des films de PANI et des matériaux composites obtenus par voltampérométrie cyclique (cyclage) pour différents pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11) a été réalisée dans une solution de H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), dans un domaine de balayage de potentiel compris entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, à $v = 10$ mV/s.

Les spectres d'absorption UV-Vis des films de PANI et PANI+TiO₂, sont enregistrés dans le domaine compris entre 200 et 1100 nm. Pour le pH = 0,5 le spectre montre deux bandes d'absorption, l'une principale dans la région du visible, mieux définie située à $\lambda_{\max} = 372$ nm pour le film de PANI, attribuée à la transition électronique $\pi-\pi^*$ de la chaîne principale de polymère conjugué [65, 66]. Pour le composite (PANI+TiO₂) celle-ci se trouve décalée vers des faibles longueurs d'onde ($\lambda_{\max} = 366$ nm). L'autre bande plus large est observée dans la région du visible vers 782-804 nm. Celle-ci est attribuée à l'absorption du polymère dopé [67]. Cette bande apparaît sous forme d'un épaulement faiblement marqué pour des dépôts obtenus en absence de TiO₂, alors qu'elle disparaît en présence de ce dernier, pour des pH = 4, 7 et 11. Aussi, on remarque pour le pH = 4 l'apparition d'une nouvelle bande bien définie à $\lambda_{\max} = 498$ nm qui, elle est caractéristique de la formation d'un radical cation ou d'une autre structure du polymère. Celle-ci est moins définie dans le cas des autres valeurs de pH. Pour le pH basique (pH = 11), le spectre montre la présence d'un point isobestique caractérisant un changement structural de la chaîne de polymère à $\lambda_{\max} = 754$ nm. La densité optique du film de PANI+TiO₂ est plus élevée que celle du film de PANI quel que soit le pH de la solution, et ce sur toute la gamme des longueurs d'ondes. Ceci peut être dû à l'interaction entre les particules de TiO₂ et celle du polymère de PANI.

Ce changement dans l'allure des spectres, résulte probablement de la présence des particules de semi-conducteur inorganique, l'oxyde de titane qui sont incorporés à l'intérieur du film de la polyaniline. Il ressort de ceci que l'incorporation de l'oxyde de titane dans le film conduit à la modification physicochimique de la structure du matériau et à l'obtention d'un nouveau matériau composite ayant d'autres propriétés optiques.

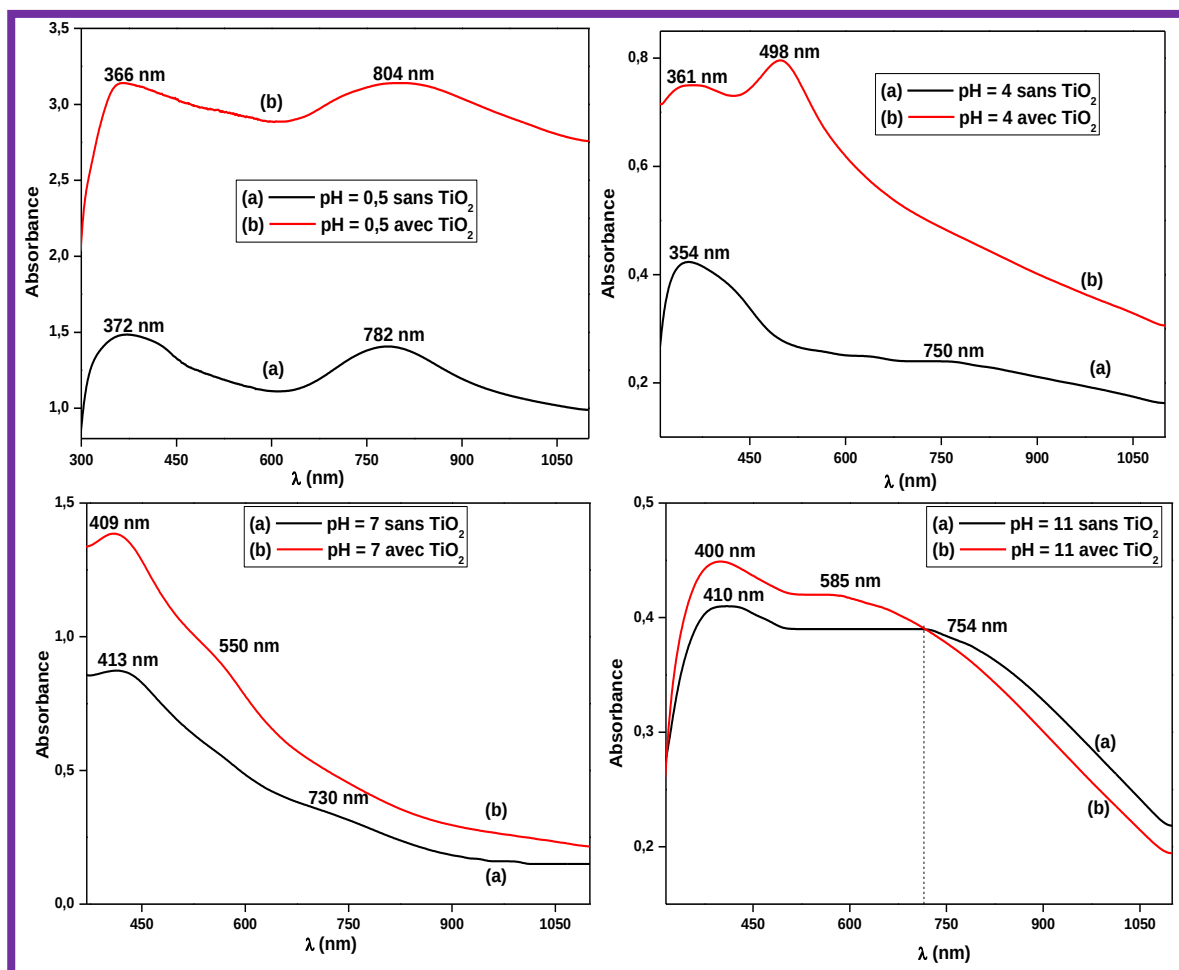


Figure III-21: Spectres UV-visible de films de PANI/ITO et (PANI+TiO₂)/ITO, obtenus pour différents pH de la solution (0,5; 4; 7 et 11).

IV) Caractérisation morphologique par MEB

La PANI a plusieurs structures telles que: granulés, nano-fibres, nanotubes, nano-sphères, microsphères et flocons [77]. La PANI peut avoir diverses morphologies et propriétés électrochimiques, selon les conditions de réaction de polymérisation telles que le temps et la température de la réaction, la vitesse d'agitation. Le type de solvant utilisé, l'acide de dopage, l'agent tensioactif et la concentration des réactifs affectent également la morphologie et les propriétés électrochimiques de la PANI [10].

IV-1. Caractérisation de film de PANI non ou modifié par incorporation de semi-conducteur TiO₂ 10⁻⁴ M sur une électrode de platine

La composition élémentaire et la morphologie des films de PANI/Pt et (PANI+TiO₂)/Pt ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB). En effet,

l'image (figure III-22 a, a'), montre qu'un film épais et homogène de la PANI est électrodéposé sur la surface de l'électrode. La figure (III-22 b, b') de matériau composite (PANI+TiO₂) montre que les particules de semi-conducteurs inorganiques ont été incorporées dans le polymère organique conducteur, qui par conséquent modifie la morphologie du film de manière significative, ceci est montré par l'apparition, de particules inorganiques du semi-conducteurs TiO₂ qui sont relativement entassées avec la PANI. Ainsi, les micrographies confirment la distribution sous-jacente de TiO₂ dans le film de PANI par la présence de grosses particules de TiO₂ dispersées dans la matrice de polymère, ce qui par conséquent contribue à la formation de pores avec une augmentation de la surface spécifique du matériau composite électrodéposé sur l'électrode.

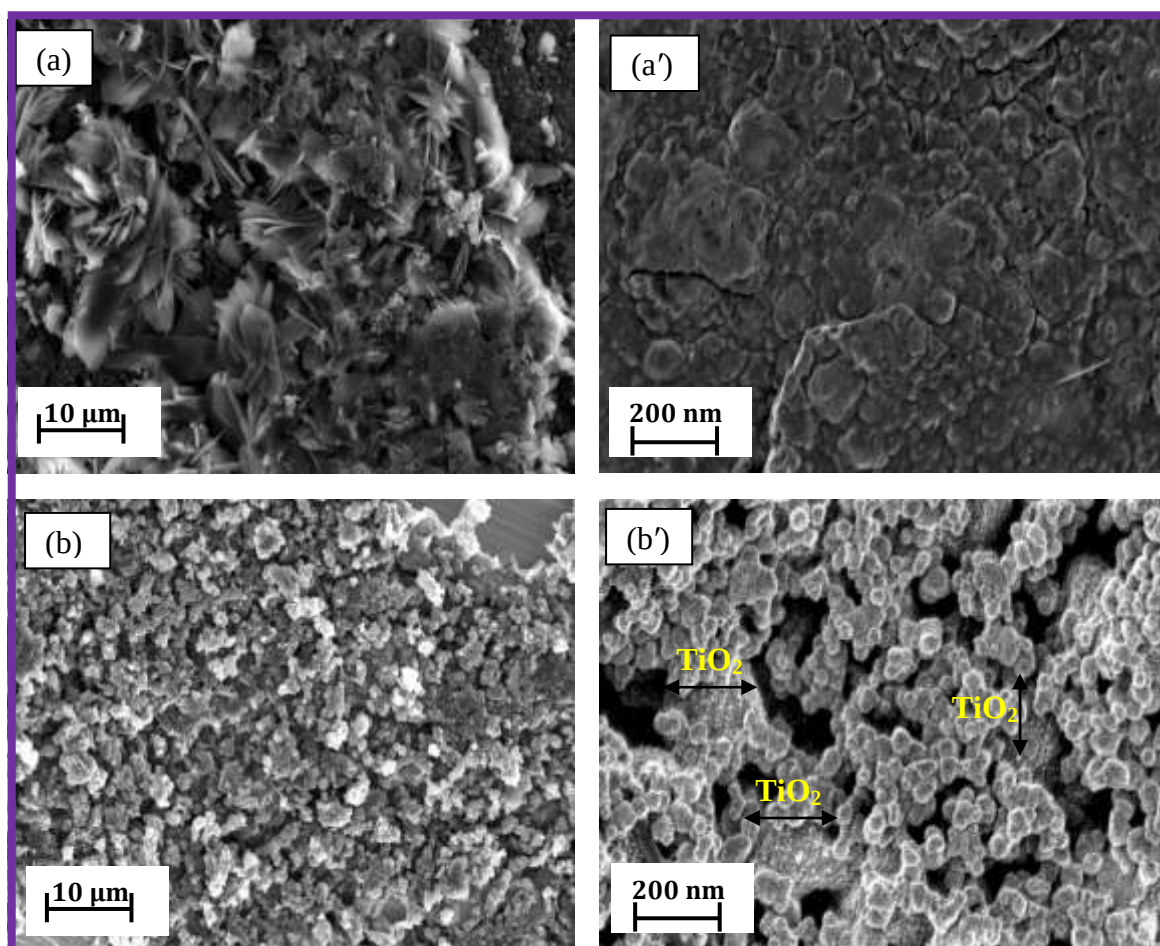


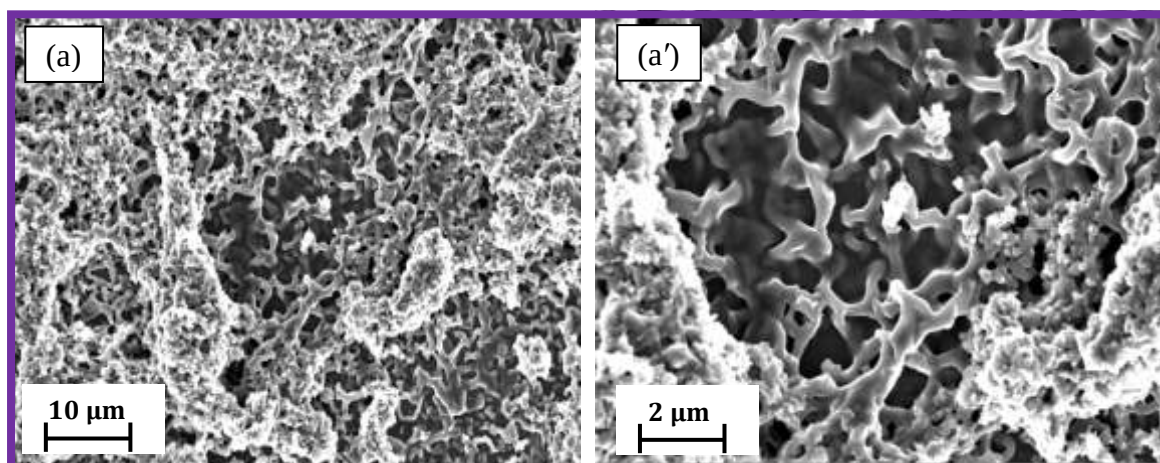
Figure III-22: Micrographies de: (a, a') PANI/Pt, (b, b') (PANI+TiO₂)/Pt.

IV-2. Caractérisation de film de PANI non ou modifié par incorporation de semi-conducteur TiO₂ 10⁻⁴ M sur plaque d'ITO

Les images MEB correspondant aux plaques ITO, modifiés par des films de PANI et de matériau composite (PANI+TiO₂) sont représentées à la figure III-23.

On note une différence entre les deux films. La comparaison de la micrographie du matériau composite PANI+TiO₂ (figure III-23 b, b') avec celle de la polyaniline seule (figure III-23 a, a') montre que les particules du semi-conducteur inorganique sont incorporées dans le polymère organique (PANI), ce qui modifie par conséquent la morphologie du film d'une manière significative, ceci est montré par la présence d'une structure fibreuse avec beaucoup de pores et de lacunes (trous) et des crevasses parmi les fibres. Bien que, l'image du nanocomposite de PANI+TiO₂ (figure III-23 b, b') ne montre aucune agglomération et aucune distribution uniforme des particules de TiO₂ dans le film de la PANI. Il n'est pas exclu que les particules de TiO₂ nanostructurés sont incorporés dans la structure réticulaire construite par des chaînes de PANI.

Ainsi, la teneur de titane dans le film composite est confirmée par analyse EDX. Par conséquent, nous considérons que les particules de semi-conducteur peuvent être incorporé dans le polymère au cours de l'électropolymérisation de l'aniline ce qui conduit à la pigmentation du film de polymère, et permet par conséquent l'obtention d'un matériau composite (PANI+TiO₂) sur l'électrode. L'amélioration des propriétés du composite (PANI+TiO₂) s'expliquent par le fait que la PANI et le TiO₂ peuvent agir comme donneur et accepteur d'électrons, respectivement [78, 79].



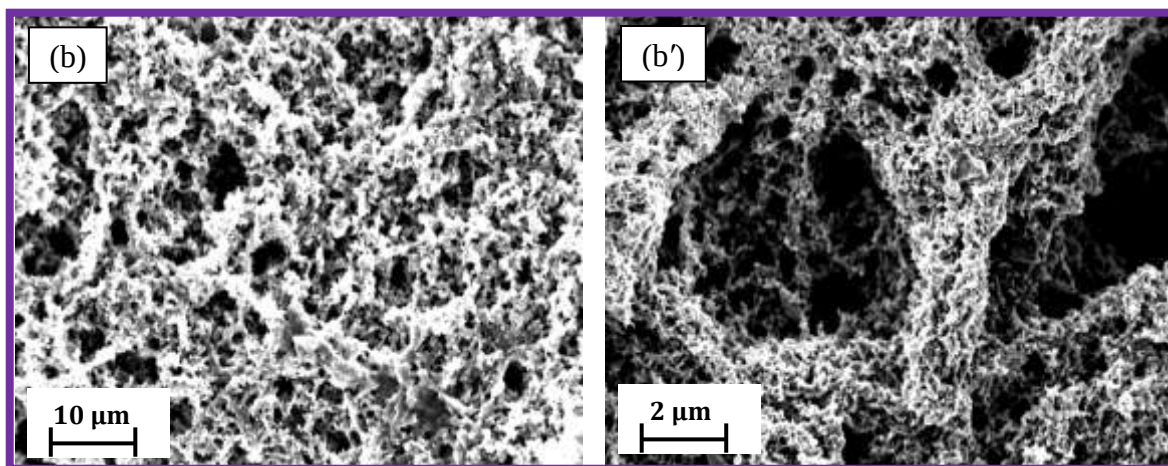


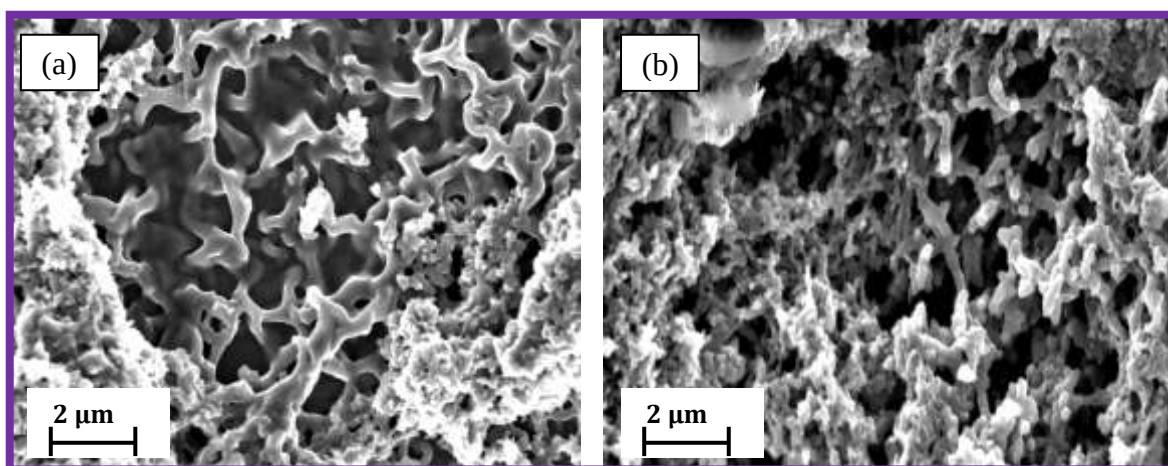
Figure III-23: Micrographies de: (a, a') PANI/ITO, (b, b') (PANI+TiO₂)/ITO.

IV-3. Morphologie des films de PANI: Effet de la concentration de l'aniline

IV-3-1. Film de PANI sur plaque d'ITO

La figure III-24 représente l'observation par microscope électronique à balayage (MEB) des films de polyaniline obtenus sur une électrode d'ITO à différentes concentrations du monomère, non modifiés par l'incorporation de l'oxyde de titane.

Les micrographes de la polyaniline montrent que la modification de la concentration de l'aniline, modifie la morphologie du film de manière significative. Les photos montrent aussi la présence des fibres ou dendrites ramifiées entre elles, en formant des trous ou crevasses nettement plus profondes avec une porosité importante. La cohésion des chaînes de polymère est plus importante pour les faibles concentrations.



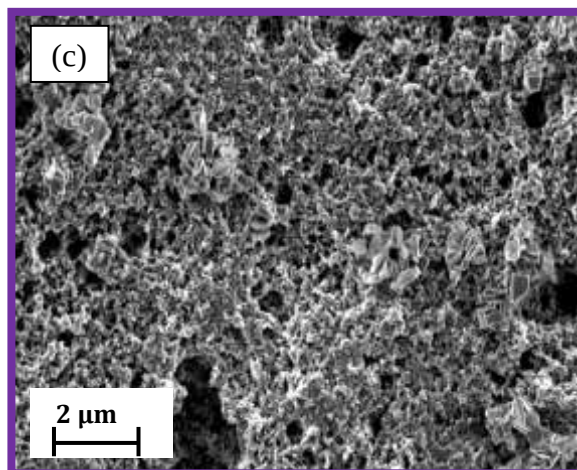
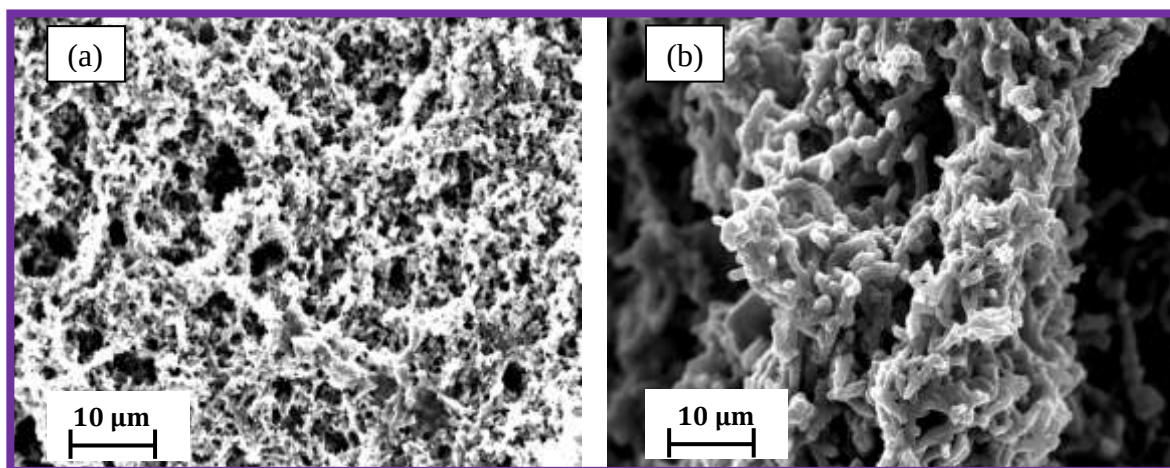


Figure III-24: Micrographies de Poly(aniline)/ITO:

(a) [An] = 10⁻¹, (b) 10⁻² et (c) 10⁻³ M.

IV-3-2. Film du matériau composite (PANI+TiO₂)/ITO

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) (figure III-25) nous a permis d'avoir une idée sur la microstructure du matériau composite, déposé sur une électrode d'ITO. Les photos sont caractérisées par des amas d'agrégats des matériaux et de crevasses plus ou moins profonds. La morphologie du film obtenu est modifiée par l'ajout de semi-conducteur. Bien que les particules de TiO₂ ne sont pas montrées par les images; elle n'est pas exclue que ces dernières s'incorporent dans le polymère pendant l'électropolymerisation de l'aniline ce qui conduit à la pigmentation du film de polymère, et à l'obtention le matériau composite PANI+TiO₂ électrodéposé sur l'électrode.



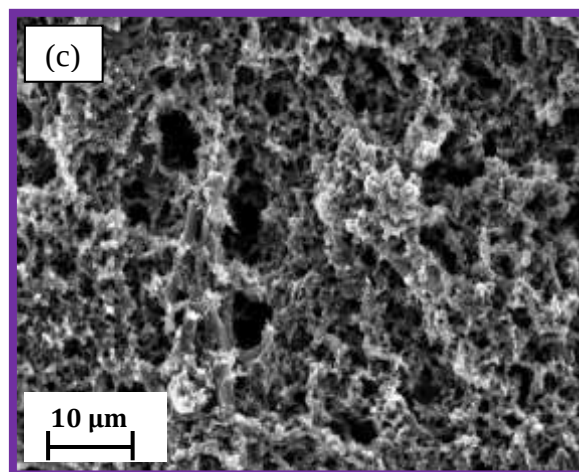


Figure III-25: Micrographies de (PANI+TiO₂)/ITO:

(a) [An] = 10⁻¹, (b) 10⁻² et (c) 10⁻³ M.

IV-4. Caractérisation des films de PANI obtenues à différents teneur en semi-conducteur TiO₂, sur plaque d'ITO

Les micrographes du matériau composite PANI+TiO₂ déposés sur des électrodes d'ITO sont donnés à la figure III-26. A l'exception des images d et d' qui elles ont été obtenues avec une énergie de 10 kV et 5 kV. Les micrographes (a, b, c) et (a', b', c') ont été obtenues respectivement à une échelle de 10 et 2 μm sous une énergie de 1 kV. En effet, les micrographes suggèrent bien que des particules de semi-conducteur inorganique (TiO₂) ont été incorporées dans le polymère organique conducteur (PANI). Ceci est montré par la différence très marqué de la morphologie du matériau composite par rapport à celles observée avec la PANI seul, et où une modification significative de la morphologie du film est observée. La porosité parait plus importante à faible teneur en TiO₂. Le changement de morphologie des films composites pourrait être dû à l'augmentation de la teneur de TiO₂, qui a causé une diminution relative de la quantité de PANI formé. Ainsi, l'incorporation de TiO₂ a un effet important sur la morphologie du PANI qui, elle, dépend de la concentration de monomère en solution et de celle de TiO₂. Les composites montrent une transformation dans la morphologie de PANI type fibreux à celle ayant l'apparence d'une lave. Les images des composites PANI+TiO₂ montre une distribution uniforme du film et qu'il n'y a pas d'agglomération. Les nanoparticules de TiO₂ ont été bien dispersées dans les chaînes de PANI sans aggrégation, et le TiO₂ était fixé sur les chaînes de polymère par des interactions chimiques, tels que Ti-O-N-C et Ti-O-C, qui a rendait au composite (PANI+TiO₂) une meilleure stabilité thermique [26].

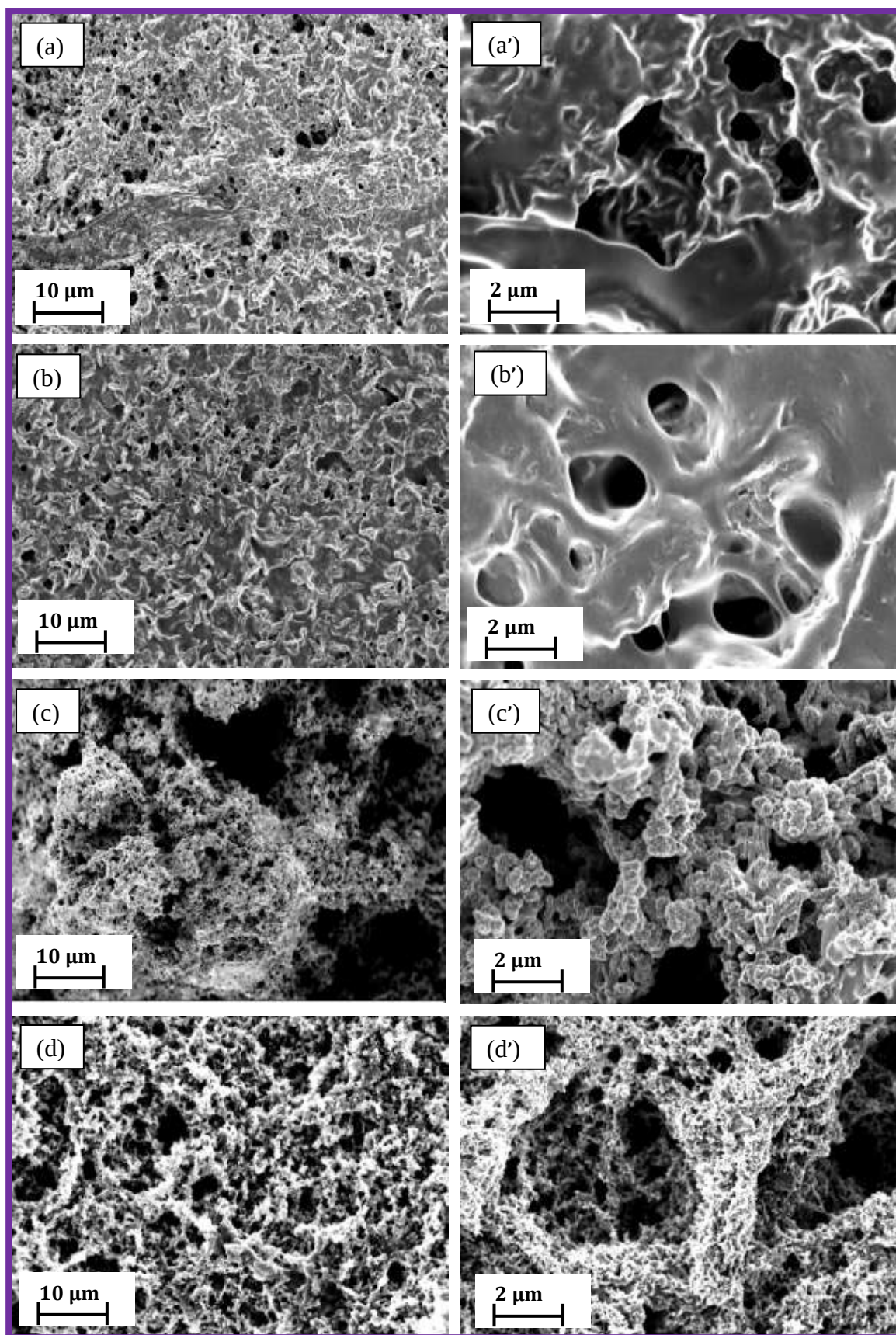


Figure III-26: Micrographies des films de (PANI+TiO₂)/ITO:

(a) [TiO₂] = 10⁻¹, (b) 10⁻² (c) 10⁻³ et (d) 10⁻⁴ M.

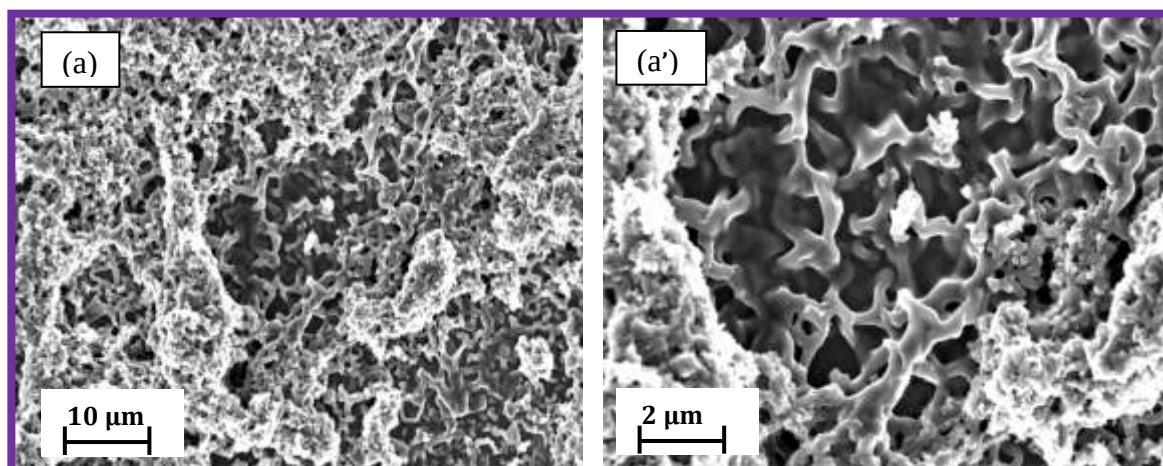
Cependant, la morphologie ou la microstructure, influe sur l'électroactivité du PANI+TiO₂. Les images MEB ont aidé à conclure que l'incorporation du TiO₂ avait un effet important sur la morphologie du PANI, et avec l'augmentation de la concentration de TiO₂, les composites ont montré une transformation dans la morphologie.

IV-5. Caractérisation des films de PANI obtenus pour différents pH de la solution

IV-5-1. Films de PANI sur plaque d'ITO

Les films de polymères PANI obtenus à différents pH de la solution en absence de semi-conducteur sur ITO ont été aussi caractérisés (figure III-27). Comme le montre les micrographes, les films sont rugueux et présentent, selon le pH de la solution, des pores plus ou moins profonds. L'épaisseur du film qui elle, est épaisse en milieu acide devient très mince à pH basique, et ne se forme même pas à pH fortement basique.

La figure (III-27 a, a') du film PANI montre clairement que la couche de polymère sur substrat électrodéposé sur ITO est plus ou moins compacte. La variation de pH de la solution, modifie par conséquent la morphologie du film de manière significative, et la cohésion des chaînes de polymère est moins importante à pH basique. Ainsi, il n'est pas exclu que ceci est à l'origine du changement de l'allure des voltampérogrammes cycliques précédemment obtenus, qui dans ce cas ne montrent qu'aucun pic. Ce qui montre bien que les radicaux cations qui eux sont à l'origine du couplage électrochimique et de prolongement de la chaîne du polymère se forment lors des deux premières couples redox, et ce pour des pH acide.



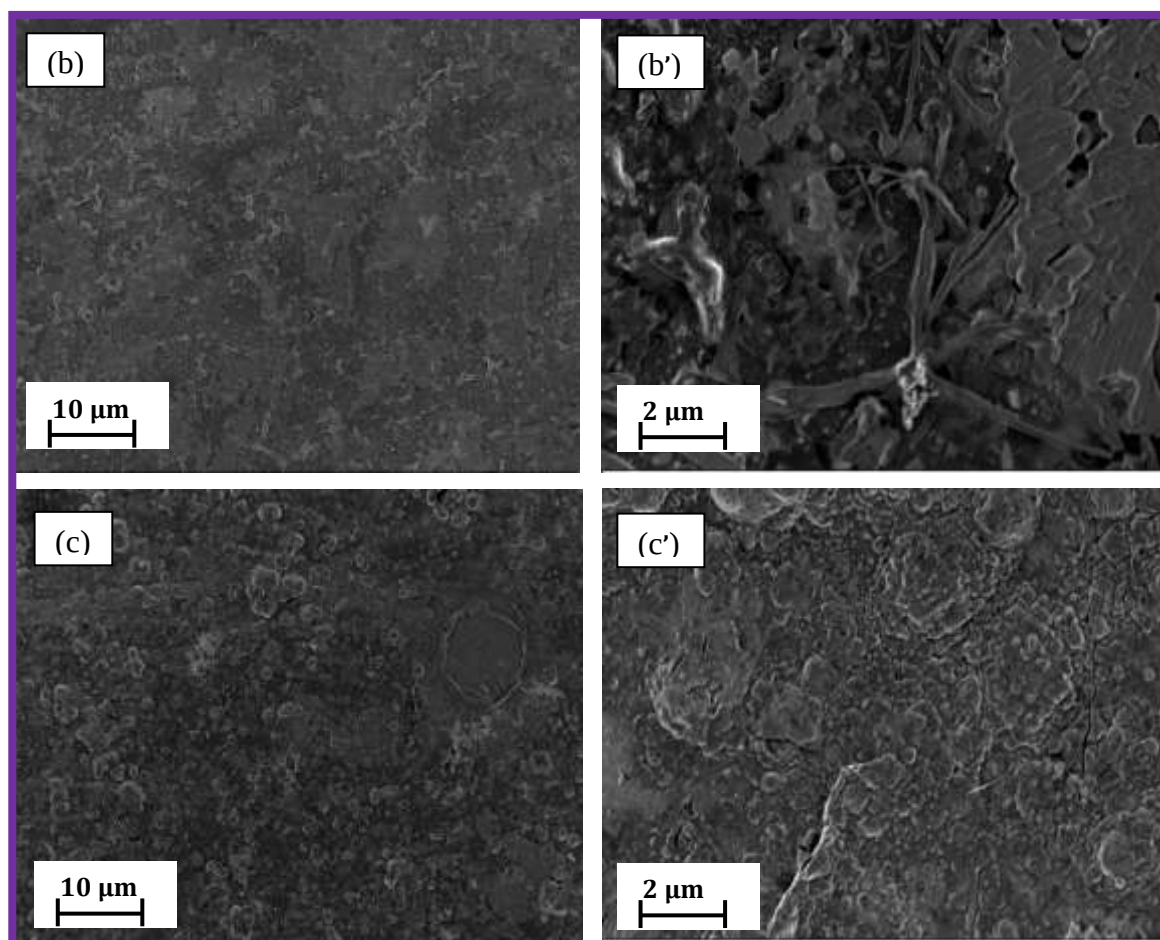


Figure III-27: Micrographies de PANI/ITO:

(a) pH = 0,5, (b) pH = 7 et (c) pH = 11.

IV-5-2. Films du matériau composite (PANI+TiO₂)/ITO

La figure III-28 du matériau composite PANI+TiO₂ suggère que les particules de semi-conducteurs inorganiques ont été incorporées dans le polymère conducteur organique, qui par conséquent modifie la morphologie du film de manière significative.

Les photos confirment la présence de TiO₂ dans le matériau composite. La morphologie du film obtenu est modifiée par le changement de pH de la solution et la quantité de l'oxyde de titane incorporé est certainement plus importante à pH acide, vu la formation d'une couche épaisse.

Comme le montre la figure l'augmentation du pH par ajout de la soude fait apparaître deux phases de morphologies différentes, la première couche plus visqueuse et l'autre plus épaisse sous forme d'un amas d'agrégats (photos: c, c' et c''). Comme le montre les micrographes (b et c), la deuxième couche ne se forme que sur quelques surfaces où l'adhérence de la deuxième couche est favorable à sa formation.

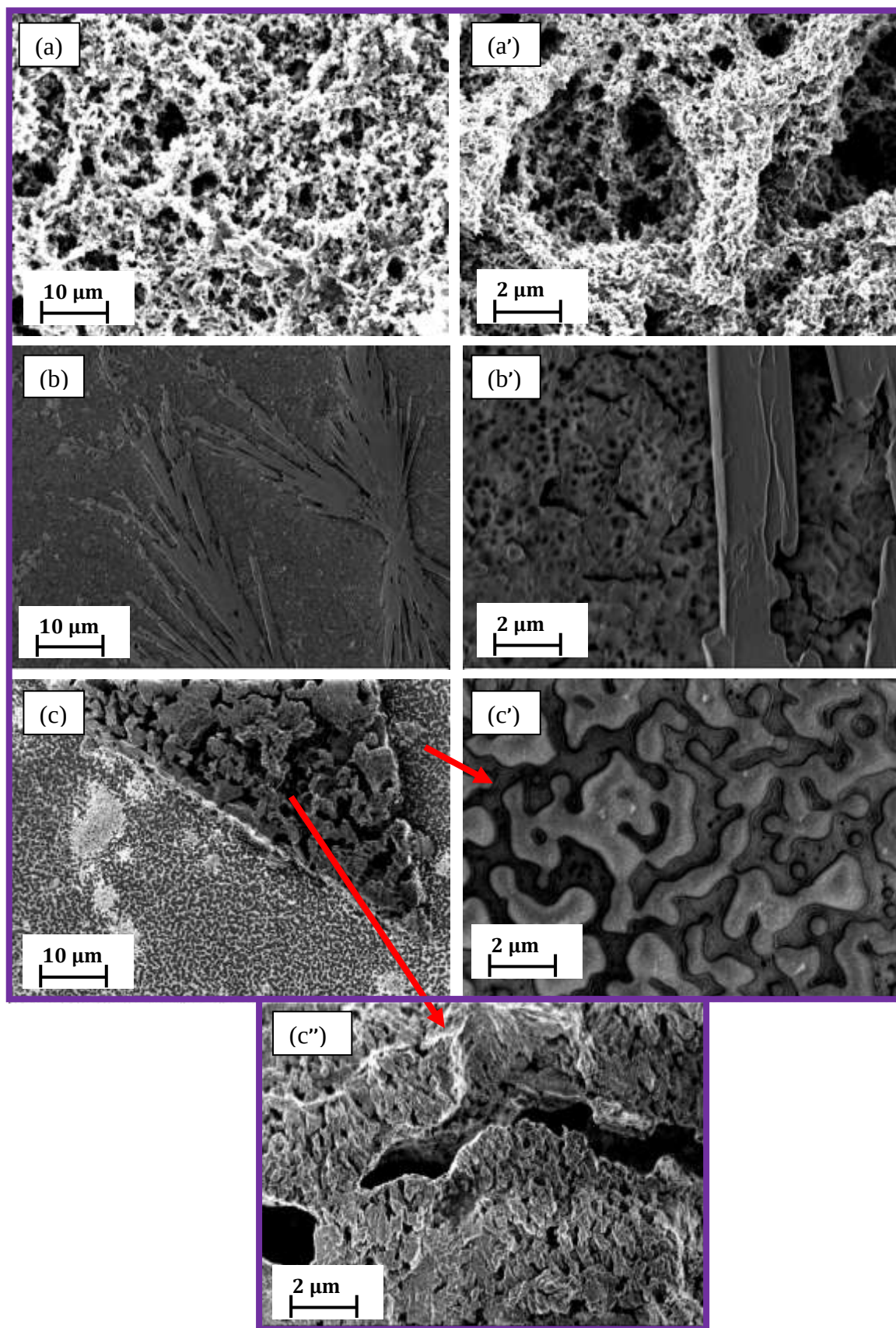


Figure III-28: Micrographies de (PANI+TiO₂)/ITO:

(a) pH = 0,5, (b) pH = 7 et (c) pH = 11.

Ces résultats obtenus par microscopie électronique à balayage confirment le changement de la morphologie du film avec la concentration de l'An, TiO₂, et le pH de la solution.

V) Etude par l'énergie dispersive X-ray (EDX)

V-1. Analyse par l'énergie dispersive X-ray (EDX) du polymère et du matériau composite sur électrode de platine

La comparaison des spectres correspondants aux films de la polyaniline avec celui du matériau composite (PANI+TiO₂) par la technique EDX, nous renseigne sur les éléments présents dans le matériau.

En effet, les spectres EDX du film de PANI modifié ou non par incorporation de TiO₂, préparé électrochimiquement présente un signal de carbone (C) à 0,25 keV et l'azote (N) à 0,4 keV caractéristique du polymère (PANI). Les pics de chlore (Cl) à 2,62 et 2,82 keV et l'oxygène (O) à 0,53 keV indiquent que le film de PANI est dopé par les ions de perchlorate (ClO₄⁻). Ces anions résultent de la présence de LiClO₄, qui lui a été utilisé comme électrolyte support. La présence du pic important de soufre (S) situé à 2,34 keV montre que le film est également dopé avec les anions SO₄²⁻ résultant de milieu acide sulfurique. Comme le platine est utilisé comme électrode de travail, nous observons également un pic à 2,07 keV du platine. L'incorporation de l'oxyde de titane dans le polymère est confirmée par l'analyse EDX, qui montre la présence des raies intenses du titane situés à 4,50 et 0,40 keV (figure III-29 b). Les autres éléments (Mn, Fe, Na, V, Al, ..) sont caractéristiques de la présence de traces d'impuretés dans l'oxyde de titane. Ainsi, la présence de TiO₂ dans le film composite est confirmée par les analyses MEB et EDX. Par conséquent, nous pouvons conclure que les particules de TiO₂ sont incorporées dans le polymère au cours de l'électropolymérisation de l'aniline, ce qui a conduit à la pigmentation du film de polymère, et l'obtention de matériau composite (PANI+TiO₂) sur l'électrode. Ainsi, d'intéressantes propriétés électrochimiques peuvent être obtenues, permettant l'utilisation de ce composite comme matériau d'électrode dans des applications électrochimiques, électroniques et électrocatalyse.

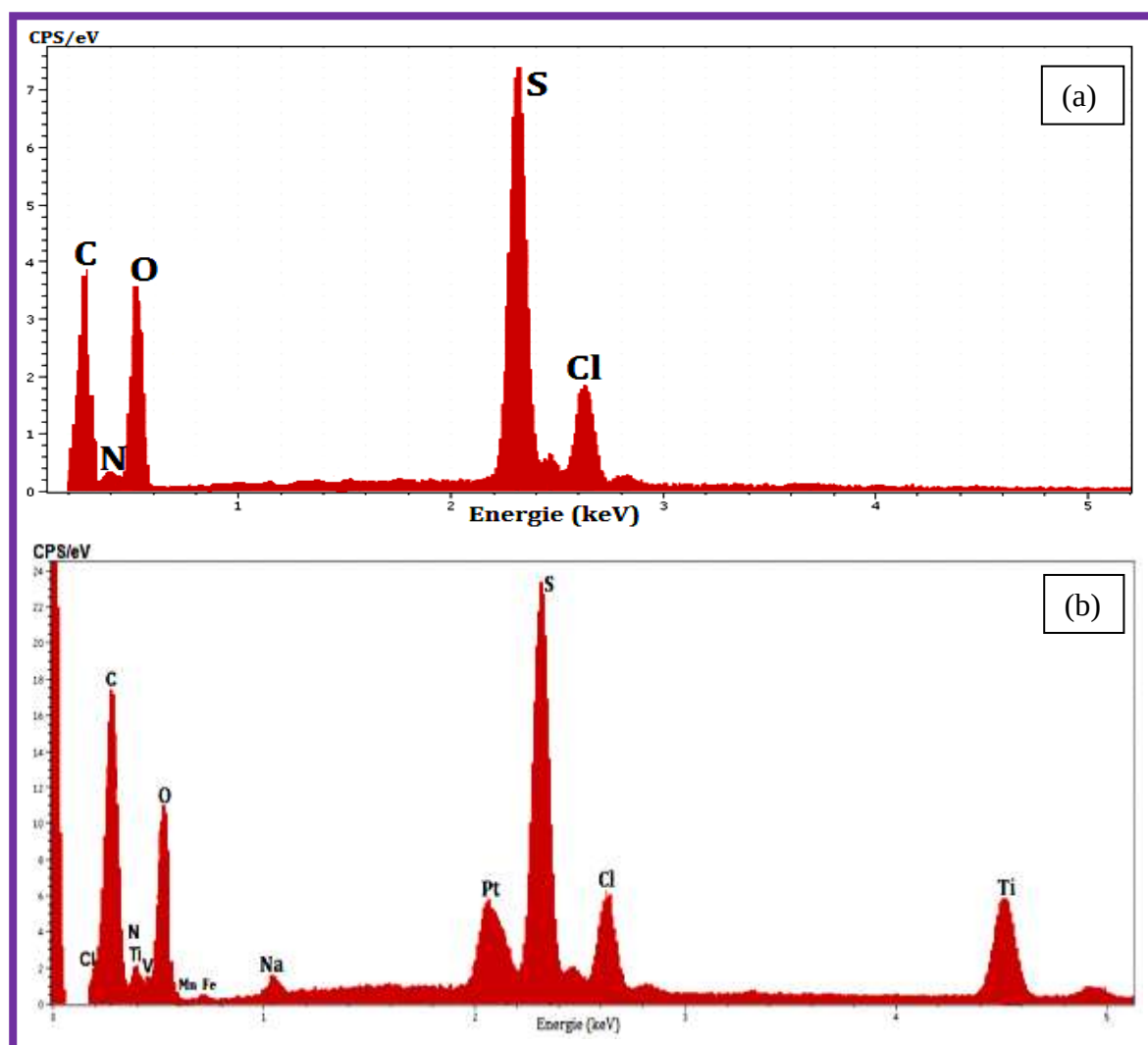


Figure III-29: Analyse par EDX des films de:

(a) PANI/Pt et (b) (PANI+TiO₂)/Pt.

V-2. Analyse par EDX du polymère et du matériau composite sur électrode d'ITO

D'après les spectres EDX du PANI et de matériau composite (PANI+TiO₂), on observe la présence d'une raie intense, située à 2,34 keV correspond au soufre résultant de milieu acide sulfurique, ce qui justifie que le film est dopé avec les anions SO₄²⁻. La présence des pics de chlore (Cl) à 2,6 keV et de l'oxygène (O) à 0,53 keV est caractéristique de la présence dans le film de l'anion de l'électrolyte support utilisé (ClO₄⁻), résultent de LiClO₄, qui a été utilisé comme électrolyte support. L'incorporation du semi-conducteur TiO₂, lui, est caractérisée par la présence des raies à 4,5 keV et 0,4 keV correspondant au titane. Les bandes observées à 0,25 keV pour le carbone (C) et 0,4 keV pour l'azote (N) elles, sont

caractéristiques du polymère (PANI). Ainsi comme le montre les spectres obtenus sur ITO nous obtenons les même résultats que ceux obtenus sur Pt ce qui montre bien que la nature du substrat n'influe pas sur la composition des films formés.

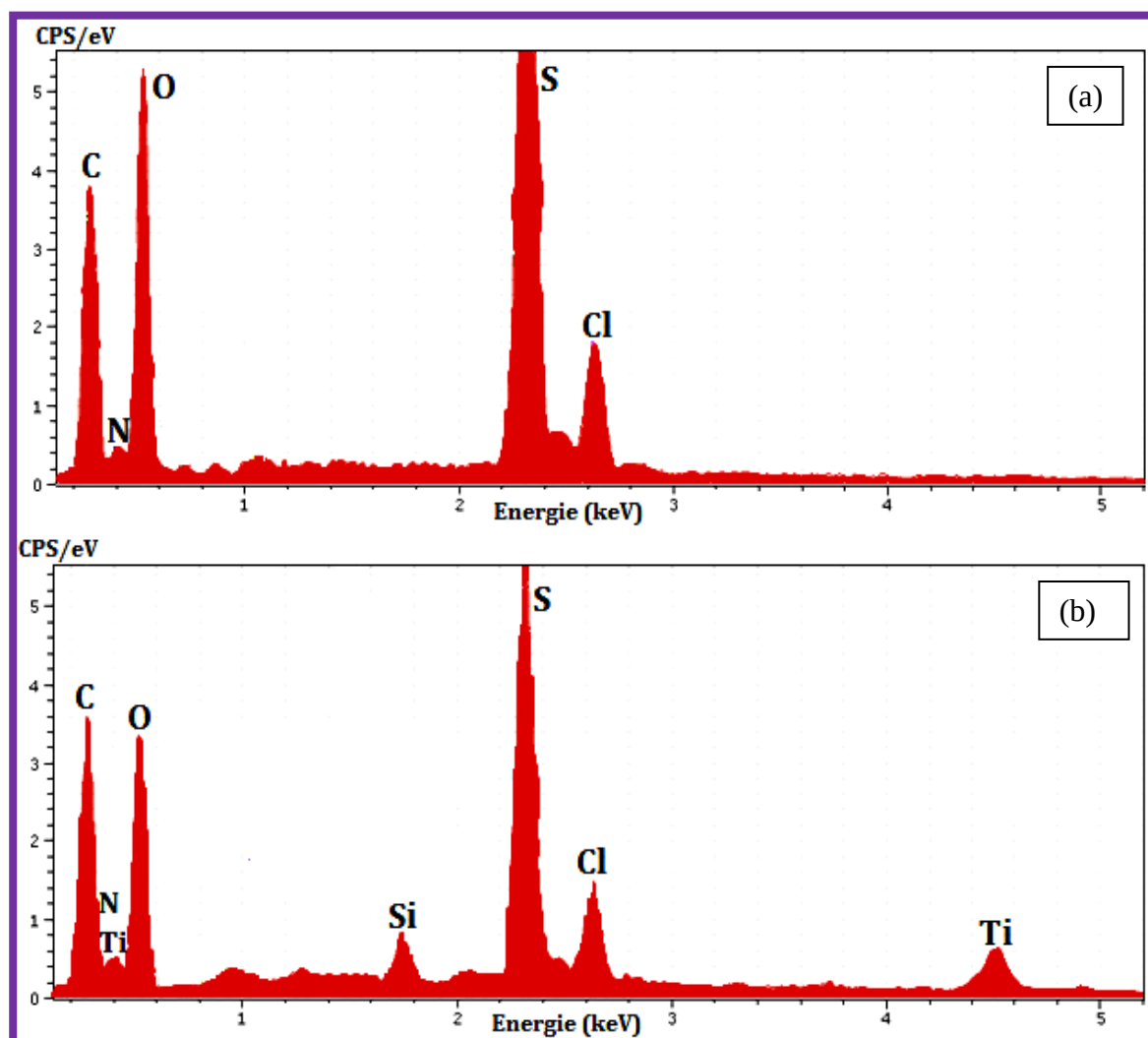


Figure III-30: Analyse par EDX des films de: (a) PANI/ITO et (b) (PANI+TiO₂)/ITO.

V-3. Spectres EDX de PANI obtenus pour différents pH

Les spectres EDX de la PANI (absence de semi-conducteur) préparé électrochimiquement présentent un signal de carbone (C) à 0,25 keV, et d'azote (N) à 0,4 keV caractéristique du polymère (PANI), qui croit avec l'augmentation de pH de la solution. On remarque aussi l'apparition de pics de chlore (Cl) à 2,62 et 2,82 keV, de l'oxygène (O) à 0,53 keV et la présence du pic important de soufre (S) situé à 2,34 keV, ce qui indique que le film de PANI est dopé par les ions de perchlorate (ClO₄⁻) et d'anions SO₄²⁻. Toutefois, il est à noter que l'intensité de la raie du soufre diminue avec l'augmentation du pH. Celle-ci disparaît complètement pour des valeurs de pH supérieur à 7. Ceci est dû à la

différence de la nature et de la structure du film formé qui lui, comme nous l'avons signalé précédemment dépend du pH. Cet effet du pH sur la nature du film confirme les résultats de la voltampérométrie cyclique et de la spectroscopie d'impédance. Bien que, ceci peut résulter aussi de l'épaisseur du film formé qui elle est très mince pour les pH basique. Parce que l'ITO est utilisé comme électrode de travail, nous observons également un pic à 3,28 keV d'indium (In) et d'un autre à 1,75 keV du silicium (Si) qui sont propre au substrat, pour des valeurs de pH basique et on remarque aussi la présence d'un signal de soude (Na) situé à 1,1 keV qui est due à l'ajout de NaOH 0,1 M à la solution lors de la variation du pH.

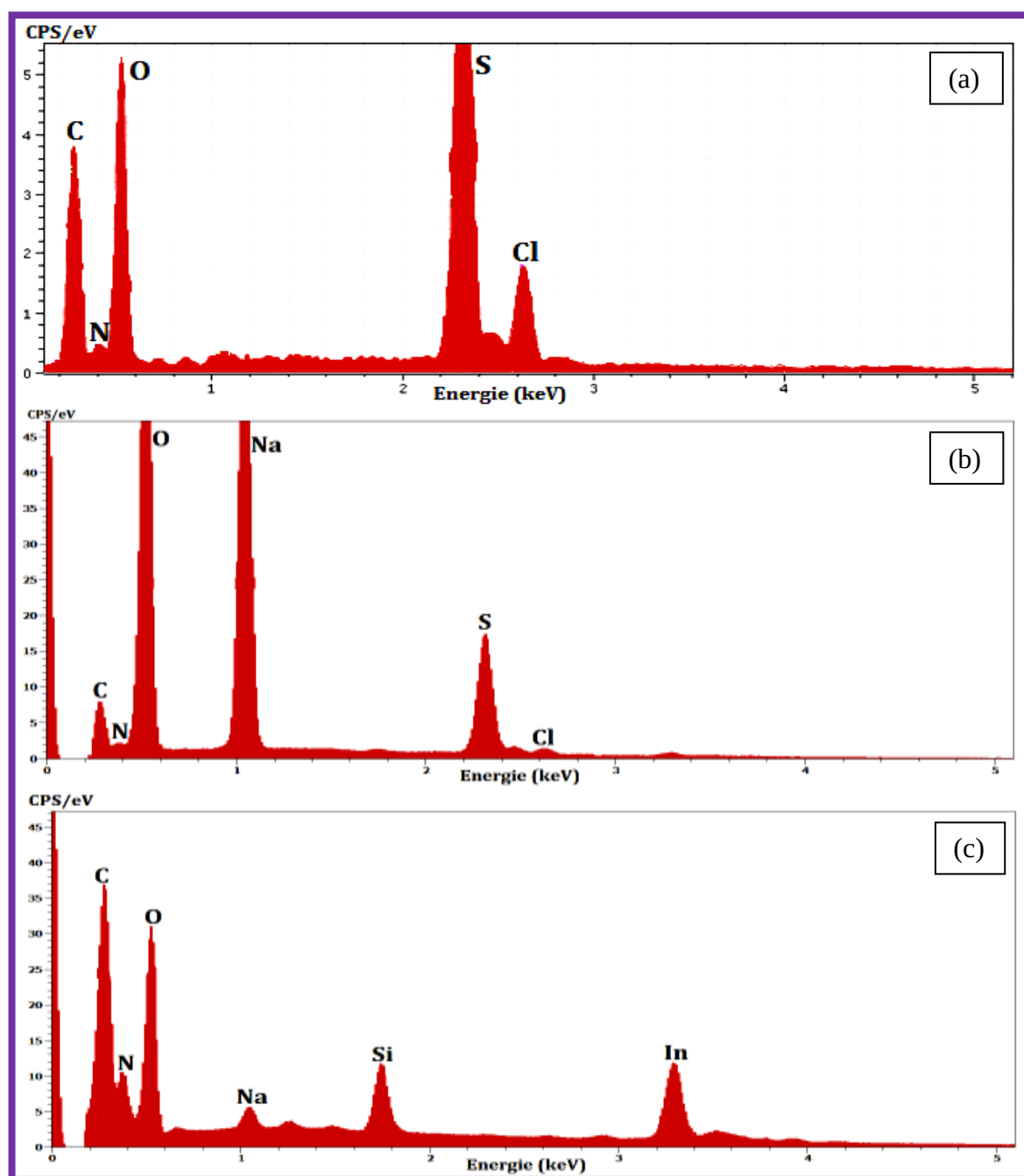


Figure III-31: Analyse par EDX des films de PANI/ITO en absence de TiO₂ à pH: (a) 0,5 (b) 7 et (c) 11.

V-4. Spectres EDX du matériau composite (PANI+TiO₂) obtenus pour différents pH obtenu sur ITO

L'analyse des films du matériau composite (PANI+TiO₂) par la technique EDX, montre l'apparition de raies habituellement observées dans le cas de l'aniline seul. On remarque aussi l'apparition de raies intenses à 4,50 et 0,40 keV correspondant au titane, ceci atteste bien que le TiO₂ est incorporé dans le film de polymère. La présence d'une raie intense à 4,5 à pH = 0,5 alors qu'elle est nettement faible à pH = 7 et 11, montre bien que l'incorporation de l'oxyde s'effectue beaucoup mieux en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique.

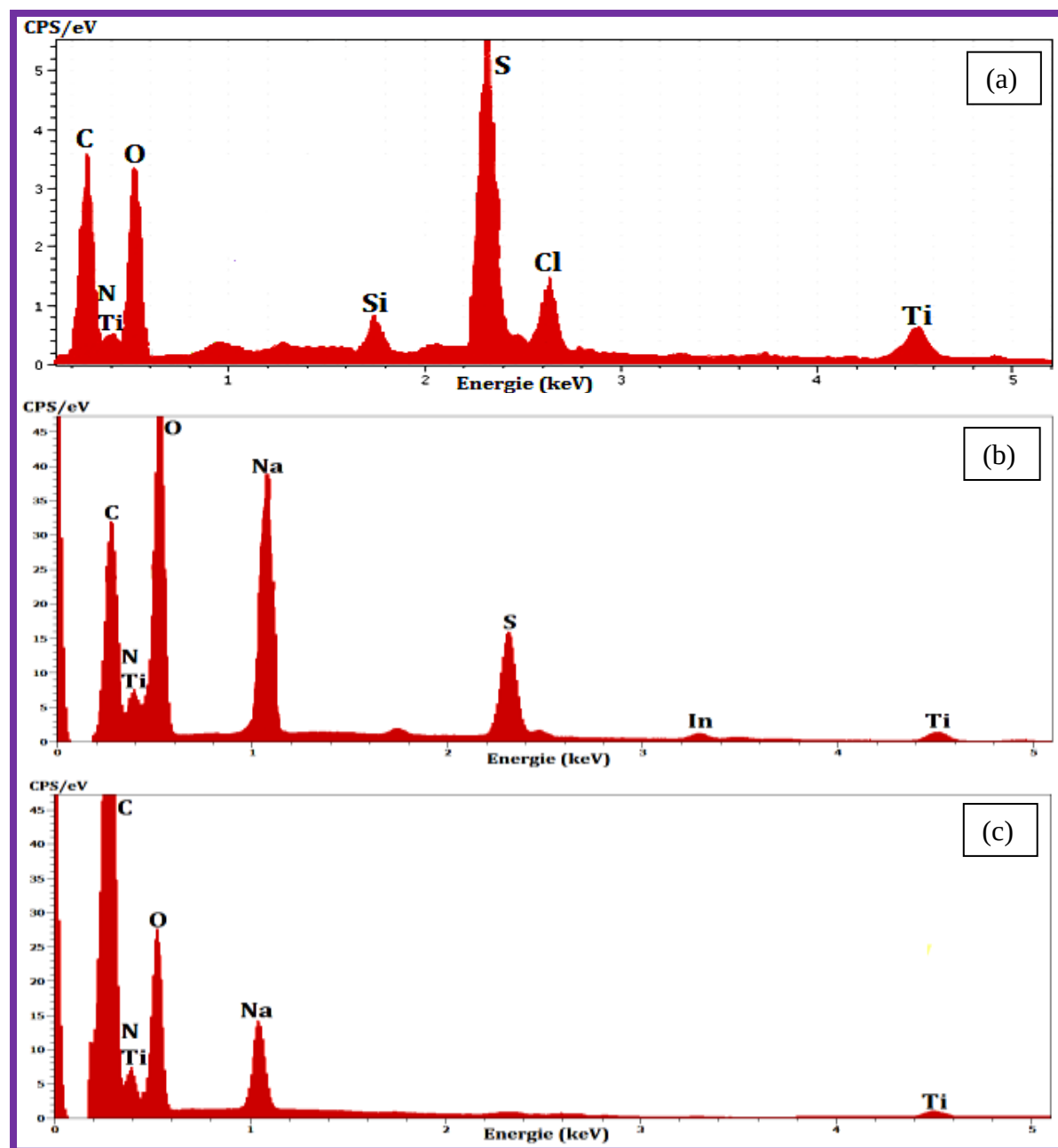


Figure III-32: Analyse par EDX des films de PANI/ITO en présence de TiO₂ à pH: (a) 0,5 et (b) 7 et (c) 11.

V-5. Effet de la concentration de TiO₂

Pour compléter les résultats obtenus par MEB nous avons aussi enregistré les spectres pour différentes concentration de TiO₂. Ainsi, les micrographes confirment la présence des grains de TiO₂ dans le film de PANI. Ceci a été caractérisé par des pics intenses de titane (Ti) à 4,5 keV et 0,4 KeV et d'oxygène (O) à 0,53 keV, qui étaient attribués au TiO₂ [80]. (Figure III-33). Aussi, comme le montre les diagrammes de l'EDX, l'intensité des pics de ce dernier augmente avec la teneur en TiO₂, et ce, essentiellement le pic observé à 4,5 keV. Comme nous l'avons montré plus haut (figure III-26). Celui ci est nettement observé pour des concentrations de 10⁻¹ M. Le signal de carbone (C) observé à 0,25 keV et de l'azote (N) à 0,4 keV sont propres à la PANI. Le signal de Cl à 2,62 et à 2,82 keV et de l'oxygène (O) à 0,53 keV indique que le film de PANI est dopé par les ions de perchlorate (ClO₄⁻). La figure III-33 montre que la quantité de semi-conducteur TiO₂ incorporé dans le film de polymère (polyaniline) augmente lors de l'ajout de ce dernier à la solution.

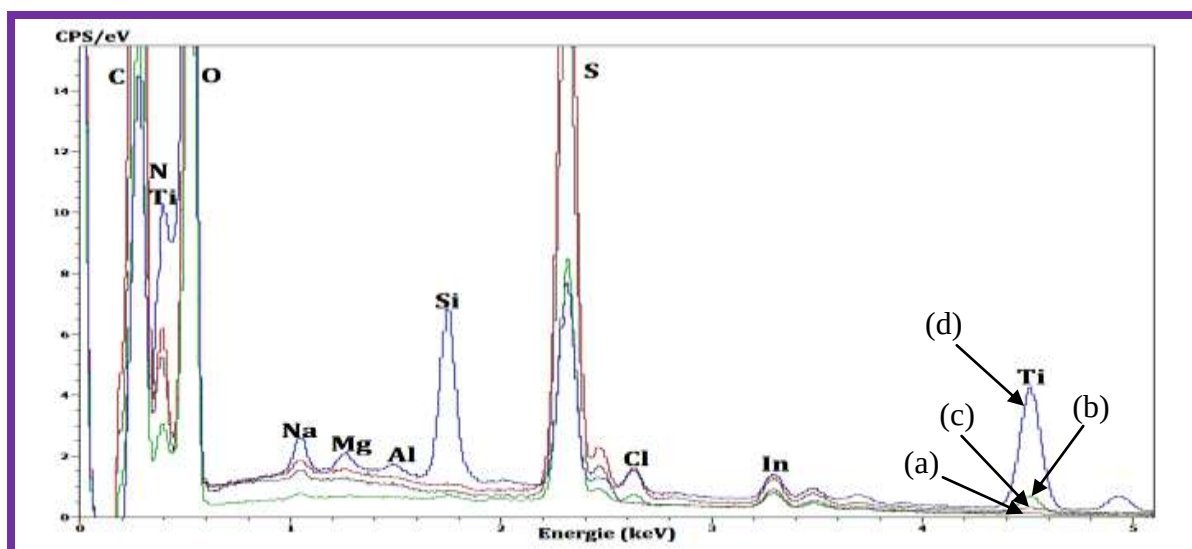


Figure III-33: Analyse par EDX des films du matériau composite (PANI+TiO₂)/ITO pour différentes teneurs de TiO₂: (a) 10⁻⁴, (b) 10⁻³, (c) 10⁻² et (d) 10⁻¹ M.

VI) Caractérisation électrique: tracé des courbes I-V

Les caractéristiques I-V de l'hétérostructure ou de la structure sandwich Al/(PANI+TiO₂)/ITO ont été tracées à la température ambiante à l'aide d'un galvanomètre (traceur de courbe HM6042), en utilisant la méthode des deux points.

On rappelle que le matériau composite (matériau actif de la structure est obtenu sur une lame d'ITO par voie électrochimique) tandis que la couche d'aluminium elle, est obtenu par évaporation de l'aluminium (Al) sous une pression de 10^{-6} Torr sur le composite (PANI+TiO₂), qui elle assura le contact ohmique de l'hétérostructure. Pour la jonction p-n à base des composites obtenu à partir d'un polymère conducteur (PANI) et d'un semiconducteur oxyde (TiO₂), les lignes conductrices peuvent être principalement résultées du matériau lui-même et des interfaces matériau avec ceux assurant les contacts ohmiques de la structure.

Les caractéristiques intensité de courant-tension (I-V) correspondant à l'hétéro-structure ont été réalisées pour différents teneurs en TiO₂ (Figure III-34). Les courbes I-V de la diode ou de l'hétérostructure, montre un comportement non linéaire qui doit être dû à la formation de barrière de contact de Schottky entre la couche d'Al et la couche de PANI+TiO₂ dans la diode Al/(PANI+TiO₂)/ITO. L'addition du TiO₂ doit induire la formation d'un réseau plus efficace pour le transport de charge dans la matrice PANI, donnant des conductivités plus élevées. La présence des particules d'environ (100 nm) dans le polymère favorise la conduction interchaînes en favorisant la formation de chemins conducteurs entre les chaînes [81]. Lorsque la teneur de TiO₂ dans le composite (PANI+TiO₂) est faible, le courant diffuse préférentiellement à travers le PANI grâce à sa conductivité plus élevée. Cependant, il doit y avoir une teneur optimal de TiO₂ dans la fibre car si la teneur de TiO₂ est trop élevée, le PANI ne sera plus une phase continue, alors que le lien TiO₂ est le chemin dominant pour le flux de courant. Il est donc confirmé que l'hétérostructure p-n s'est créée à l'interface PANI/TiO₂. Ceci est en accord avec les résultats précédemment reportés par d'autres travaux, pour les composites à base de Pt/(PANI+TiO₂) [82, 83]. En plus, les structures à base de PANI+TiO₂ ont tiré beaucoup d'attention en raison de leur production élevée de courant dans un circuit externe par dissociation d'excitons à l'interface de TiO₂ et du polymère conjugué. Ces structures ou hétérojonctions ont confirmé la séparation de la charge élevée et le transport de charges à travers respectivement l'ITO et les trous du matériau conducteur [84].

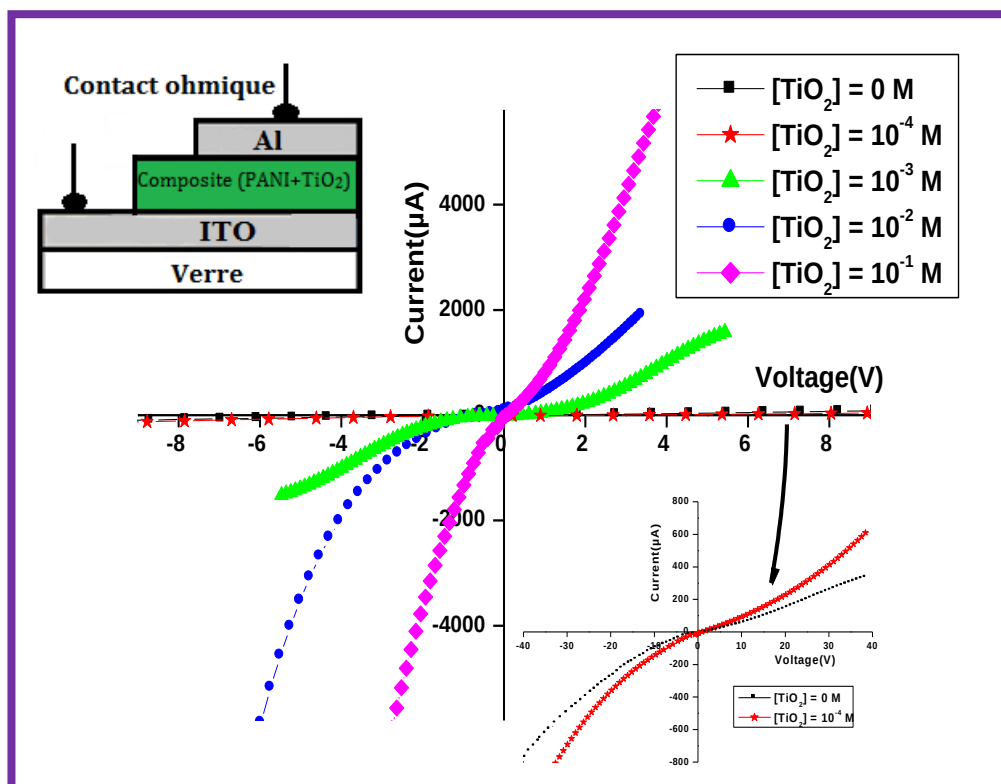


Figure III-34: caractéristiques Courant-tension (I-V) de l'hétérostructure de Al/(PANI+TiO₂)/ITO, pour différents contenus de TiO₂: 0; 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Inzelt, M. Pineri, M. A. Vorotyntsev, *Electrochem Acta*; 45 (2000) 2403.
- [2] M. E. G. Lyons (ed), *Electroactive Polymer Electrochemistry, Part 2*, Plenums Press, New York; 1996.
- [3] J. Roncali, *Chem. Rev.*; 92 (1992) 711.
- [4] K. Gurunathan, A. V. Murugan, R. Marumuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Mate. Chem. And Phys.*; 61 (1999) 773-791.
- [5] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, M. G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.*; 423 (1997) 23-28.
- [6] C. Y. Chung, T. C. Wen, A. Gopalan, *Electrochimica Acta*; 47 (2001) 423.
- [7] D. J. Maia, S. das Neves, O. L. Alves, M. A. De Paoli, *Electrochimica Acta*; 44 (1999) 1945.
- [8] M. V. B. Krishna, M. Ranjit, K. Chandrasekaran, G. Venkateswarlu, D. Karunasagar, *Talanta*; 79 (2009) 1454.
- [9] A. Frydrychewicz, S. Y. Vassiliev, G. A. Tsirlina, K. Jackowska, *Electrochimica Acta*; 50 (2005) 1885.
- [10] M. Oh, S. Kim, *Electrochimica Acta*; 78 (2012) 279.
- [11] N. Balci, E. Bayramli, L. Toppare, *J. Appl. Polym. Sci.*; 64 (1997) 667.
- [12] S. L. Cram, G. M. Spinks, G. G. Wallace, H. R. Brown, *Electrochimica Acta*; 47 (2002) 1935-1948.
- [13] Y. Xiao, J. Y. Lin, W. Y. Wang, S. Y. Tai, G. Yue, J. Wu, *Electrochimica Acta*; 90 (2013) 468-474.
- [14] Y. Xiao, J. Y. Lin, J. Wu, S. Y. Tai, G. Yue, T. W. Lin, *Journal of Power Sources*; 233 (2013) 320-325.
- [15] M. Mrad, L. Dhouibi, E. Triki, *Synthetic Metals*; 159 (2009) 1903-1909.
- [16] W. C. Chem, T. C. Wen, A. Gopalan, *Synthetic Metals*; 128 (2002) 179-189.
- [17] A. A. Hermas, M. A. Salam, S. S. Al-Juaid, A. H. Qusti, M. Y. Abdelaal, *Progress in Organic Coatings*; 77 (2014) 403-411.
- [18] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*; 177 (1984) 293.
- [19] E. M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*; 195 (1985) 109.
- [20] E. M. Genies, M. Lapkowski, J. F. Pennean, *J. Electroanal. Chem.*; 249 (1988) 97.
- [21] J. Y. Lin, W. Y. Wang, Y. T. Lin, *Surface & Coatings Technology*; 231 (2013) 171-175.
- [22] B. S. Kang, D. H. Abruna, C. R. Jang, Y. Pak, S. C. Shin, D. S. Park, Y. B. Shim, *Synth. Met.*; 105 (1999) 9-12.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23] Y. J. Shin, J. Kameoka, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 18 (2012) 193-197.
- [24] M. Ibrahim, M. Bassil, U. B. Demirci, T. Khoury, G. El Haj Moussa, M. El Tahchi, P. Miele, *Materials Chemistry and Physics*; 133 (2012) 1040-1049.
- [25] A. Petrella, M. Tamborra, P. D. Cozzoli, M. L. Curri, M. Striccoli, P. Cosma, G. M. Farinola, F. Babudri, F. Naso, A. Agostiano, *Thin Solid Films*; 451 (2004) 64.
- [26] Y. Li, Y. Yu, L. Wu, J. Zhi, *Applied Surface Science*; 273 (2013) 135.
- [27] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, A. B. Zaki, *European Polymer Journal*; 41 (2005) 2575.
- [28] W. J. E. Beek, M. J. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*; 16 (2004) 1009.
- [29] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 540 (2003) 35-44.
- [30] S. A. Kumar, K. S. Meenakshi, T. S. N. Sankaranarayanan, S. Srikanth, *Progress in Organic Coatings*; 62 (2008) 285-292.
- [31] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*; 111 (1980) 111.
- [32] J. Yue, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 189 (1990) 255.
- [33] R. Sivakumar, R. Saraswathi, *Journal of Power Sources*; 104 (2002) 226-233.
- [34] J. Heinze, M. Storzbach, J. Mortenson, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 91 (1987) 60.
- [35] F. Chao, J. L. Baudouin, M. Costa, *J. Chim. Phys.*; 87 (1990) 1125.
- [36] J. Heinze, R. Bilger and K. Meerholz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 92 (1988) 1266.
- [37] K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*; 373 (1994) 67.
- [38] K. Aoki, M. Kawase, *J. Electroanal. Chem.*; 377 (1994) 125.
- [39] C. Odin, M. Nechtschein, *Phys. Rev. Lett.*; 67 (1991) 1944.
- [40] (a) M. Kalaji, L. Nyholm, L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*; 325 (1992) 269;
(b) M. Laridjani, J. P. Pouget, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. E. Jozefowicz, J. Epstein, *Macromolecules*; 25 (1992) 4106.
- [41] K. Fraoua, M. Delamar, C. P. Andrieux, *Synthetic Metals*; 78 (1996) 131-135.
- [42] S. Abaci, B. Nessark, R. Boukherroub, K. Lmimouni, *Thin Solid Films*; 519 (2011) 3596-3602.
- [43] T. Trung, T. H. Trung, C. S. Ha, *Electrochimica Acta*; 51 (2005) 984.
- [44] X. Ren, P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*; 420 (1997) 251.
- [45] L. Montelius, J. O. Tegenfeldt, T. G. Ling, *J. Vac. Sc. Technol.*; A 13 (1995) 1755.
- [46] P. V. Van Gerwen, W. Laureyn, W. Laureys, H. Huyberechts, M. Op De Beeck, K. Baert,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- J. Suls, W. Sansen, P. Jacobs, L. Hermans, R. Martens, *Sens. Actuators; B* 49 (1998) 73.
- [47] F. Mouffouk, A. Demetriou, S. J. Higgins, R. J. Nichols, *Inorg. Chem. Acta*; 359 (2006) 3491-3496.
- [48] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*; Ed. Wiley, New York, 1987.
- [49] H. Ximin, S. Gaoquan, *Sens Actuators; B* 115 (2006) 488-493.
- [50] F. J. Liu, L. M. Huang, T. C. Wen, C. F. Li, S. L. Huang, A. Gopalan, *Synth. Met.*; 158 (2008) 767.
- [51] M. A. Vorotyntsev, J. P. Badiali, G. J. Inzelt, *Electroanal. Chem.*; 472 (1999) 7.
- [52] A. Tarola, D. Dini, E. Salatelli, F. Andreani, F. Decker, *Electrochim Acta*; 44 (1999) 4189.
- [53] Q. Pan, M. Wang, H. Wang, J. Zhao, G. Yin, *Electrochim Acta*; 54 (2008) 197.
- [54] A. Mostafaei, F. Nasirpour, *Progress in Organic Coatings*; 77 (2014) 146.
- [39] P. Li, T. C. Tan, J. Y. Lee, *Synthetic Metals*; 88 (1997) 237-242.
- [55] A. Gok, M. Omastova, J. Prokes, *Eur. Polym. J.*; 43 (2007) 2471.
- [56] Y. Wang, X. Jing, *Polym. Test.*; 24 (2005) 153.
- [57] J. Kan, R. Lv, S. Zhang, *Synth. Met.*; 145 (2004) 3.
- [58] E. Munoz, A. Colina, A. Heras, V. Ruiz, S. Palmero, J. Lopez-Palacios, *Anal. Chim. Acta*; 573-574 (2006) 20-25.
- [59] C. C. Hung, T. C. Wen, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*; 42 (2011) 371.
- [60] J. Kan, S. Zhou, Y. Zhang, M. Patel, *Eur. Polym. J.*; 42 (2006) 2004.
- [61] A. Rahy, T. Rguig, S. J. Cho, C. E. Bunker, D. J. Yang, *Synth. Met.*; 161 (2011) 280.
- [62] J. E. de Albuquerque, L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, J. G. Masters, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*; 146 (2004) 1.
- [63] A. A. Nekrasov, V. F. Ivano, A. V. Vannikov, *J. Electroanal. Chem.*; 482 (2000) 11.
- [64] J. Laska, *J. Mol. Struct.*; 701 (2004) 13.
- [65] E. J. Zhou, C. He, Z. A. Tan, C. H. Yang, Y. F. Li, *J. Polym. Sci.*; A 44 (2006) 4916.
- [66] J. H. Hou, Z. A. Tan, Y. Yan, Y. J. He, C. H. Yang, Y. F. Li, *J. Am. Chem. Soc.*; 128 (2006) 4911.
- [67] J. H. Hou, L. J. Huo, C. He, C. H. Yang, Y. F. Li, *Macromolecules*; 39 (2006) 594.
- [68] A. Katoch, M. Burkhardt, T. Hwang, S. S. Kim, *Chemical Engineering Journal*; 192 (2012) 262.
- [69] H. D. Habak, C. Bergeret, J. Cousseau, J. M. Nunzi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*; 95 (2011) S53.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [70] J. C. Xu, W. M. Liu, H. L. Li, *Materials Science and Engineering*; C 25 (2005) 444.
- [71] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev.*; B 30 (1984) 1023.
- [72] Q. Li, D. J. G. Satur, H. Kim, H. G. Kim, *Mater. Lett.*; 76 (2012) 169.
- [73] Y. Wang, J. Zhang, L. Liu, C. Zhu, X. Liu, Q. Su, *Mater. Lett.*; 75 (2012) 95.
- [74] M. Ma X, Wang, G. Li, H. Chen, R. Bai, *Mater. Chem. Phys.*; 98 (2006) 241-247.
- [75] R. C. Silva, J. R. García, J. L. A. Sánchez, E. F. Loyola, M. H. Farías, F. F. Castillón, J. A. Diaz, *Polymer*; 45 (2004) 4711-4717.
- [76] X. Li, G. Wang, X. Li, D. Lu, *Appl. Surf. Sci.*; 229 (2004) 395-401.
- [77] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Progress In Polymer Science*; 35 (2010) 1420-1481.
- [78] A. G. Yavuz, A. Gök, *Synth. Met.*; 157 (2007) 235.
- [79] K. U. Savitha, H. G. Prabu, *Mater. Chem. Phys.*; 130 (2011) 275.
- [80] W. K. Jo, H. J. Kang, *Mater. Chem. Phys.*; 143 (2013) 247
- [81] S. Deivanayaki, V. Ponnuswamy, S. Ashokan, P. Jayamurugan, R. Mariappan, *Mater. Sci. Semi. Cond. Process.*; 16 (2013) 554.
- [82] Y. Li, J. Gong, G. He, Y. Deng, *Mater. Chem. Phys.*; 129 (2011) 477.
- [83] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, S. G. Ansari, O-B. Yang, H-S. Shin, *Superlattice Microst.*; 46 (2009) 872.
- [84] H. Çetin, B. Boyarbay, A. Akkaya, A. Uygun, E. Ayyildiz, *Synth. Met.*; 161 (2011) 2384.

La PANI a été étudiée pour la protection contre la corrosion de l'acier doux [1-3], l'acier inoxydable [4-7], fer [8-11], cuivre [12], zinc [13, 14], aluminium [15, 16]. DeBerry [17] a constaté que des électrodes en acier inoxydable recouvertes de couches minces de PANI restent passives dans les solutions acides.

L'objectif de ce chapitre est de préparer un revêtement PANI+TiO₂ sur de l'acier A304 en vue de le protéger contre la corrosion et d'étudier la morphologie de sa surface. Les revêtements ont été obtenus sur l'acier inoxydable A304 par électropolymérisation du Aniline+TiO₂, en utilisant la voltampérométrie cyclique (cyclage). La caractérisation électrochimique et la tenue à la corrosion de l'acier en milieu corrosif ont été effectués en utilisant les techniques de polarisation potentiodynamique (tracé des courbes de Tafel) et la spectroscopie d'impédance (EIS). Afin d'étudier la tenue à la corrosion; l'analyse de l'acier modifié ou non par un dépôt de matériau composite a été réalisée dans un milieu LiClO₄ 0,1M + H₂SO₄ 0,5M, exempt de monomère et d'oxyde de titane. Avant chaque analyse, l'acier modifié (PANI+TiO₂)/A304 a été immergée dans un milieu agressif H₂SO₄ 1 M durant 45 minutes au potentiel d'abandon (E_{ab}). Les revêtements obtenus sur acier ont été aussi caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie d'énergie dispersive à rayons X (EDX) et comparé à l'acier seul.

I) Etude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode d'acier A304

I-1. Electropolymérisation de l'aniline dans un milieu H₂SO₄ sur une électrode d'acier inoxydable A304

Plusieurs mécanismes ont été avancés pour décrire l'action protectrice de la base d'éméraldine. Ces mécanismes comprennent l'inhibition de la corrosion, la protection anodique, et le changement d'interface électrochimique, etc [18, 19]. La PANI pourrait

stabiliser le potentiel du métal dans la région passive et former une couche mince d'oxyde à l'interface métal/PANI [20, 21]. Le rôle de la PANI dans la protection contre la corrosion dépend de son comportement redox [22].

Kamaraj et al. [23] ont trouvé que le film de polymère électrodéposé augmente l'adhésion du revêtement de la peinture d'environ 50%. La polymérisation électrochimique du PANI est une réaction à radicaux libres des cations, qui se déroule en trois étapes, c.à.d. initiation, propagation et terminaison de chaîne [24]. Dans des études précédentes, plusieurs approches ont été utilisées pour créer des revêtements à base de PANI ou contenant du PANI [25].

La figure IV-1 montre des voltampérogrammes cycliques correspondant à l'aniline 10⁻¹ M dissoute dans une solution de H₂O/(0,1M LiClO₄ + 0,5 M H₂SO₄) en contact avec une électrode en acier A304. Les voltampérogrammes cycliques (figure IV-1a) montrent lors du balayage du potentiel positif trois pics anodiques qui sont respectivement observés dans les potentiels $E_{pa1} = 0,135$, $E_{pa2} = 0,436$ et $E_{pa3} = 0,717$ V/SCE, et lors du balayage du potentiel négatif trois pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = 0,025$, $E_{pc2} = 0,376$ et $E_{pc3} = 0,632$ V/SCE, qui correspondent aux différents états d'oxydation et de réduction de la polyaniline. On peut voir le premier couple redox qui correspond à la transition de la leucoéméraldine (LE) en l'éméraldine (EM). Le troisième couple redox correspond à la transition de l'EM en la pernigraniline (PG). Il a été établi que le second couple pourrait avoir une origine différent: ceci peut indiquer la présence d'oligomères ou de produits de dégradation [26, 27], la présence de segments de polymères ortho-couplés construits dans la matrice polymère ou la formation de chaînes enchevêtrées [28, 29]. Les distances $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ des trois couples sont respectivement $\Delta E_{p1} = 0,110$; $\Delta E_{p2} = 0,060$ et $\Delta E_{p3} = 0,085$ V/SCE.

Les valeurs de potentiel d'oxydation et de réduction ainsi que la différence entre les pics d'un même couple, obtenues sur l'acier sont très proches ou comparables de celles trouvées en utilisant le platine [30, 31], montrant ainsi que la nature de l'électrode influe très peu sur les propriétés physiques de la structure du film formé. Certains travaux ont reporté que les revêtements en polyaniline montraient des propriétés anticorrosion meilleures sur des substrats métalliques que de nombreux autres polymères grâce à leurs excellentes propriétés adhésives, de dureté et de résistance chimique [32].

Durant les enregistrements successifs des voltampérogrammes cycliques (figure IV-1b), le potentiel du pic d'oxydation et celui de la réduction du premier et troisième couple, se déplace légèrement vers des valeurs plus positives. Le déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation régulière de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction des trois systèmes redox, indiquant qu'une déposition du PANI sur la surface de l'acier a eu lieu, et que le film de PANI formé était électrochimiquement actif et conducteur [33]. L'intensité du courant et le potentiel des différents pics se stabilisent après plusieurs cycles, indiquant une stabilité thermodynamique et cinétique des films obtenus. Le déplacement des deux paramètres électrochimiques (intensité du courant et potentiel) reste pratiquement inchangé durant le cyclage, dans le cas du second couple. Le processus du PANI électrodéposé sur l'acier passe par deux étapes: la période d'initiation (adsorption préférentielle du monomère, germination, formation d'un film mince) et la période de croissance de la couche [34].

Comme il a été remarqué avec le platine; le second couple redox est le plus réversible. Ceci se justifie par la plus petite distance entre les deux pics: d'oxydation et de réduction de ce second couple redox ΔE_p , qui, lui est très proche de 60 mV/ECS [35], distance qui est généralement obtenue pour des systèmes réversibles et par le rapport I_{pa2}/I_{pc2} qui est de l'ordre de 1.

Le revêtement de PANI sur l'acier aux fortes teneurs en carbone, l'acier inoxydable ou le cuivre, pourrait protéger ces substrats métalliques en formant une couche protectrice sur la surface [36]. La protection contre la corrosion de l'acier par le sel d'éméraldine (ES) contenu dans le revêtement a été utilisé pour rendre les substrats nobles et la formation d'un film d'oxyde passif. Le couple redox ES et LE a été considéré comme étant responsable de l'établissement du potentiel du fer dans la région passive et le LB qui a été réduit est oxydé de manière cyclique en ES par réduction de l'oxygène de sorte à ce que le potentiel du fer se situe dans le domaine des valeurs de potentiels nobles [37]. La formation d'un film d'oxyde protecteur a été citée dans certains travaux [25], mais jusqu'à présent, la cinétique de croissance de ce film d'oxyde reste inconnue. La grande difficulté dans l'étude cinétique est que le film d'oxyde se forme à l'interface entre le substrat métallique et la polyaniline, où le revêtement contenant la PANI et la caractérisation du film in situ est extrêmement difficile.

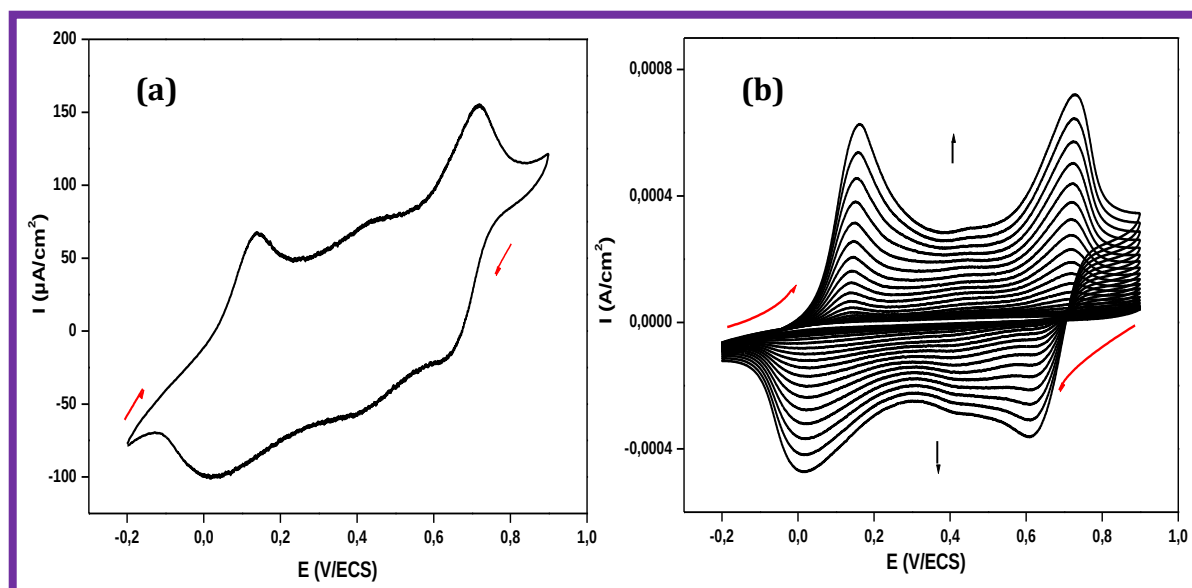


Figure IV-1: Voltampérogrammes cycliques de l'acier A304 immergé dans une solution d'An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(0,1 M LiClO₄ + 0,5 M H₂SO₄), enregistrés à $v = 10$ mV/s, entre - 0,2 et 0,9 V/ECS, (a) premier cycle, (b) cyclage.

Pour étudier les performances du revêtement par la PANI sur acier, deux paramètres ont été utilisés: l'impédance totale et la résistance à la polarisation (R_p) définie comme étant la somme des diamètres de tous les demi-cercles [38].

1-2. Effet de la concentration de l'aniline sur l'acier inoxydable

La figure IV-2 montre les voltamogrammes cycliques obtenus pour différentes concentrations d'aniline dissoute dans une solution de H₂O/(0,1 M LiClO₄ + 0,5 M H₂SO₄ + 10⁻⁴ M TiO₂).

Deux facteurs affectent la conductivité des composites PANI+TiO₂. D'abord, la mobilité de la charge à l'intérieur des composites dépendant de la concentration de H⁺ et Cl⁻ qui diminue fortement avec la diminution de la concentration de la PANI. Le second facteur est la longueur de chaîne de la PANI. Aux faibles concentrations de PANI, la conduction nécessite une énergie d'activation plus grande que celle nécessaire aux concentrations élevées, ce qui est relié à l'augmentation de la barrière énergétique entre les différents sites conducteurs lorsque la concentration de PANI diminue [39]. On remarque que l'allure des voltampérogrammes (l'intensité, le potentiel, le nombre de couples redox)

varie avec la concentration de l'aniline. Les voltampérogrammes cycliques montrent aux faibles concentrations une vague d'oxydation et une autre de réduction, alors qu'aux concentrations élevées, trois pics d'oxydation et trois pics de réduction. La meilleure concentration pour laquelle les pics d'oxydation et de réduction des trois couples sont bien définis est 10^{-1} M. Par conséquent, cette concentration a été choisie pour le reste de l'étude. La polymérisation in situ de l'aniline dans la solution colloïdale de TiO₂ est utilisée pour l'obtention des composites PANI+TiO₂. Il a été trouvé que le composite formé présente de fortes interactions entre les deux constituants. De nombreuses études qui concernent les propriétés électriques, optiques, morphologiques et magnétiques des composites PANI+TiO₂ ont montré des propriétés de transport de charge améliorées et une absorption dans la gamme du visible. Ces composites sont utilisés comme revêtement résistant à la corrosion et comme matériau photocatalytique [39].

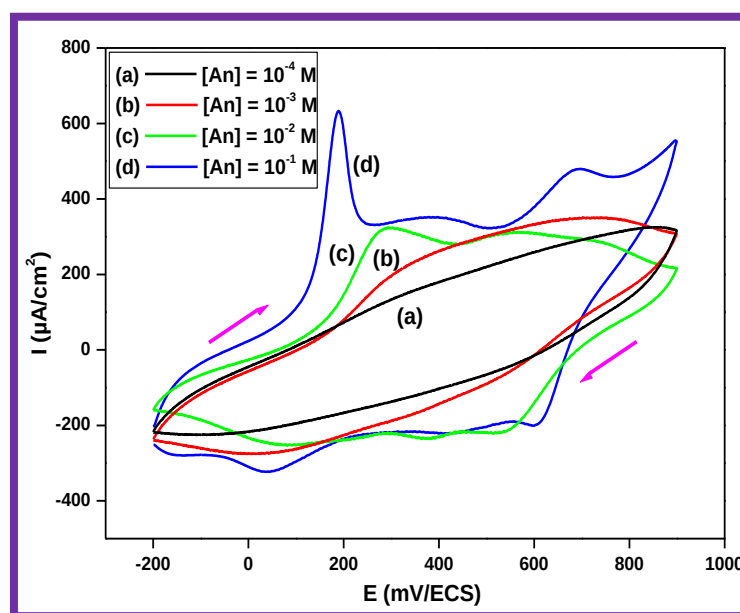


Figure IV-2: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode en acier A304 immergée dans une solution H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), obtenus pour différentes concentrations de l'aniline (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M) et 10^{-4} M de TiO₂, enregistrés à $v = 10$ mV/s, entre $-0,2$ et $0,9$ V/ECS.

I-3. Effet de la teneur de TiO₂ dans le film déposé sur l'acier inoxydable A304

Les études effectuées par S. Sathiyarayanan et al. [37] ont montré que le revêtement contenant les composites PANI+TiO₂ révèle une tenue à la corrosion plus

élevée que celle obtenue avec la PANI seule, dans des conditions neutre et acide. Les propriétés inhibitrices sont améliorées grâce à la taille nanométrique du composite PANI+TiO₂.

La figure IV-3 représente les voltamogrammes cycliques (les 20^{èmes} cycles) relatifs à l'électrode d'acier A304 immergée dans une solution de An 10⁻¹ M dissoute dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), en présence de différentes concentrations de TiO₂.

Les voltamogrammes cycliques montrent que la présence de particules de TiO₂ dans l'électrolyte influe sur la formation de la PANI. La comparaison de ces derniers montre que l'intensité du courant des pics d'oxydation et de réduction diminue lorsque la concentration de TiO₂ augmente en solution. Il est également noté, que le potentiel des pics d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives et le potentiel des pics de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives. Du fait que la polymérisation de la PANI a été réalisée en présence de TiO₂ dispersé dans le milieu réactionnel, on peut s'attendre à ce que la formation de la PANI autour de ces particules donne une structure du type cœur-coquille: le cœur étant le TiO₂ et la coquille, la PANI. Ce type de structure donne naissance à une surface spécifique plus importante pour la PANI, comparé aux particules faites entièrement de PANI.

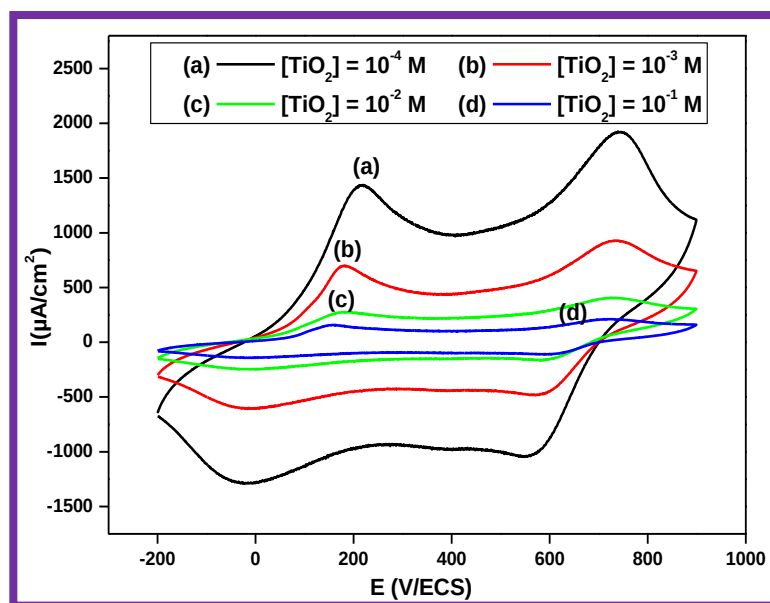


Figure IV-3: Voltampérommes cycliques relatifs au 20^{ème} cycle de l'acier A304 immergé dans une solution de An 10⁻¹ M dissous dans H₂O/(LiClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M), obtenus pour différentes teneurs en TiO₂ (10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M), enregistrés à $v = 10 \text{ mV/s}$, entre $-0,2$ et $0,9 \text{ V/ECS}$.

En plus, il a été démontré que les charges nano-particulaires donnent de meilleures propriétés protectrices même aux faibles concentrations [22]. Ces films composites montrent une légère amélioration dans la protection de l'acier contre la corrosion [40].

II) Protection de l'acier inoxydable par la polyaniline modifiée par incorporation de TiO₂ (Tracé des courbes de Tafel)

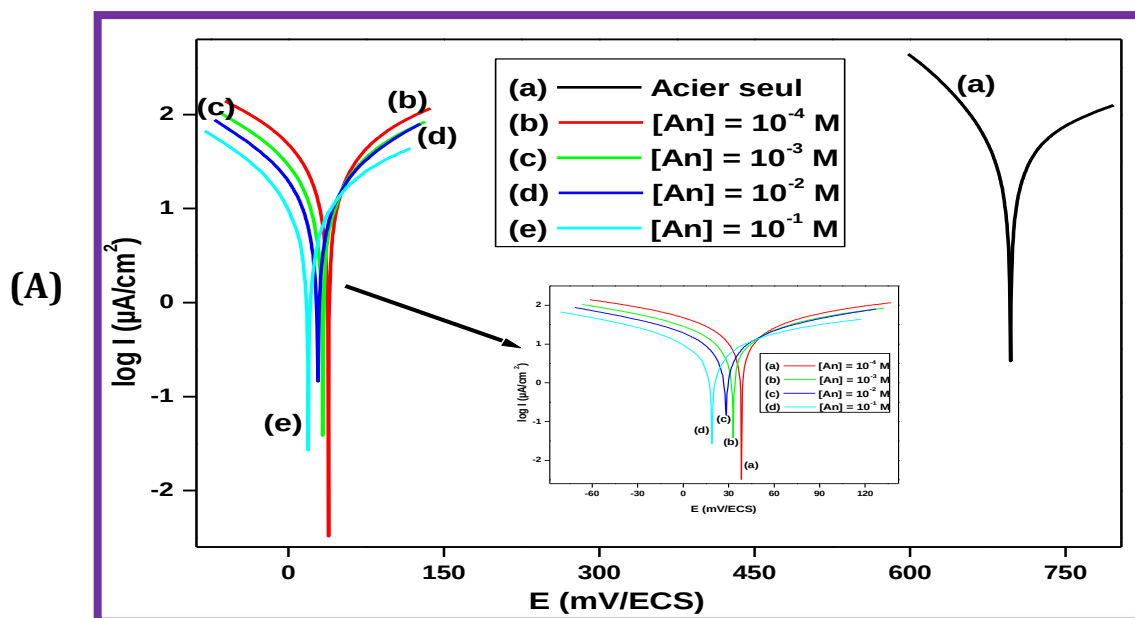
Les inhibiteurs sont utilisés pour ralentir ou diminuer la vitesse de corrosion de matériaux métalliques en contrôlant la dissolution et la consommation en métal. La plupart des inhibiteurs d'adsorption sont des composés organiques contenant de l'azote, de soufre ou d'oxygène ou de composés N-hétérocycliques par des groupes polaires et/ou des π -électrons [41].

La protection contre la corrosion d'un revêtement dépend de trois aspects: (a) absorption d'eau par le revêtement, (b) transport de l'eau dans le revêtement et (c) accessibilité de l'eau à l'interface revêtement/substrat [32]. La plupart des études sur la corrosion des métaux revêtus par des polymères conducteurs sont basées sur la diminution de la dissolution du métal au début de l'électrosynthèse, améliorant la protection à long terme, la compréhension du mécanisme de protection, l'augmentation de l'adhésion, l'amélioration du pouvoir de stockage de charge et l'augmentation des propriétés électrocatalytiques [42].

L'un des objectifs qui consiste à lutter contre la corrosion dans un environnement acide est l'application des inhibiteurs de corrosion ou revêtements [43]. Cependant, dans les mêmes conditions l'efficacité inhibitrice contre la corrosion varie d'un revêtement à un autre [38]. La corrosion est également inhibée par formation d'une barrière physique due à la présence du polymère sur la surface du métal qui bloque l'approche des espèces corrosives [44]. La protection contre la corrosion par des revêtements en polymère organique est remarquable du fait qu'ils sont très fins [43]. De nombreux articles ont mentionné que les revêtements en matériaux hybrides (organique-inorganique) peuvent augmenter la résistance à la corrosion des substrats métalliques tels que le fer, l'aluminium et le magnésium. Il est aussi reporté que les revêtements contenant des nanoparticules d'oxydes de métaux tels que: ZnO, TiO₂ et Fe₂O₃

ont une meilleure capacité de protection contre la corrosion, et ce grâce à la distribution uniforme de la PANI et à la possibilité de formation d'une couche passive uniforme sur la surface du substrat métallique [45].

Les courbes de polarisation potentiodynamiques enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV/s, correspondant aux aciers revêtus ou non par le matériau composite, analysés dans une solution 0,1 M LiClO₄ + 0,5 M H₂SO₄, après un temps d'immersion de 45 minutes dans une solution agressive (H₂SO₄ 1 M), sont illustrées dans la figure IV-4. Les composites de (PANI+TiO₂) revêtus ont été obtenus pour: (A) différentes concentrations de l'aniline, (B) différents teneurs de TiO₂ et (C) différents pH de la solution. Lorsque l'électrode modifiée est immergée dans une solution corrosive, le processus redox se produit entre le revêtement polymère et la solution [42]. Les informations sur le courant de corrosion peuvent être obtenues par la méthode d'extrapolation et d'intersection des droites de polarisations cathodique et anodique de Tafel. Les différents paramètres électrochimiques du processus de corrosion de l'acier A304, avec et sans revêtement tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}) sont énumérés dans le Tableau IV-1.



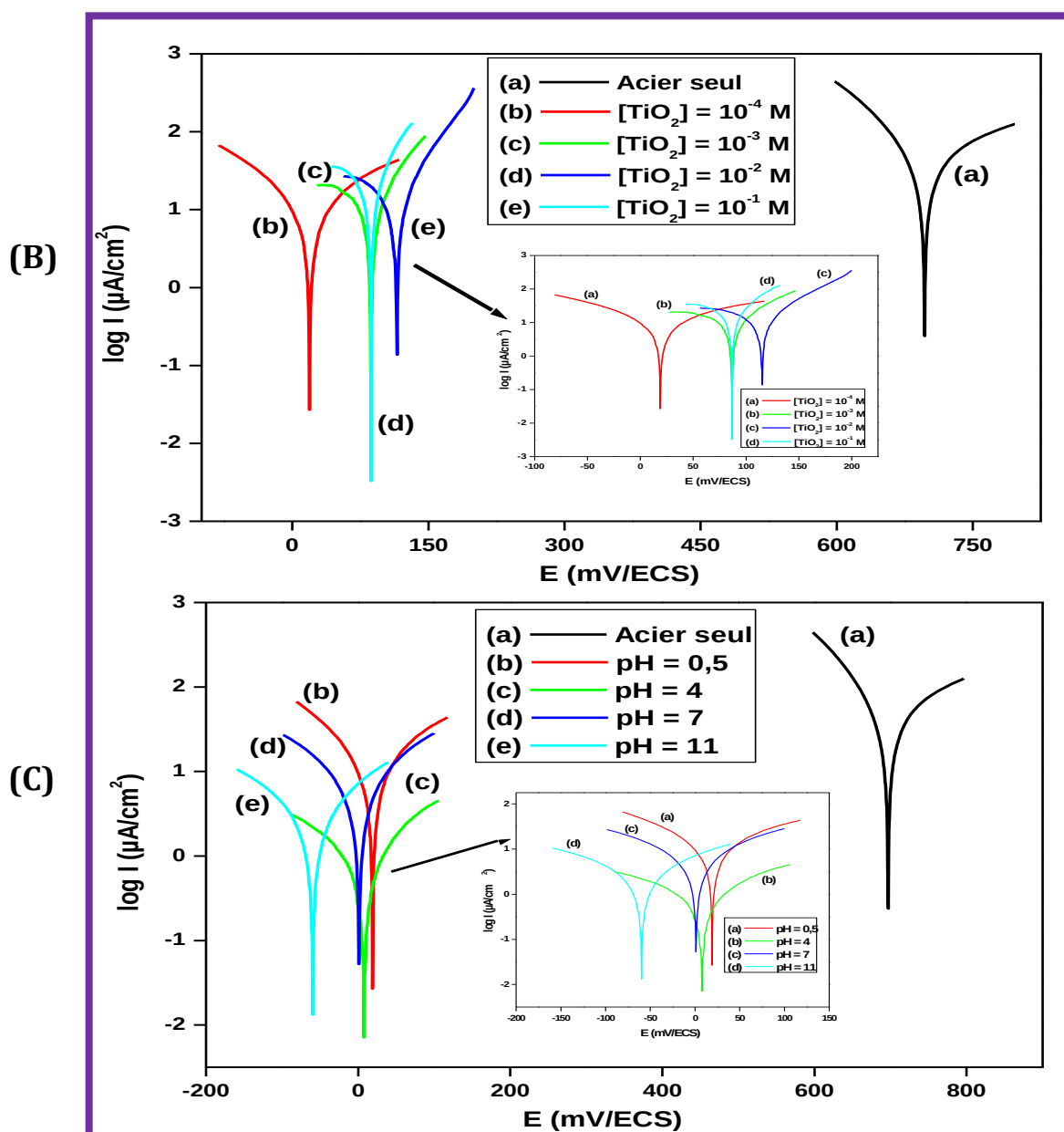


Figure IV-4: Courbes de Tafel de l'acier non et revêtu par le composite, analysé dans une solution H₂O/(0,1 M LiClO₄ + 0,5 M H₂SO₄), enregistrés à $v = 10$ mV/s.

Ainsi, les courbes (figure IV-4) de polarisation relatives à l'acier inoxydable revêtu avec le film composite montrent un important déplacement du potentiel de corrosion (déterminés par l'intersection des droites anodique et cathodique) vers les valeurs plus négatives, comparé au métal non modifié par le film. Le rôle du recouvrement par un polymère conducteur est de prévenir contre l'accès des espèces corrosives vers le substrat et de réduire la vitesse de corrosion. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) de l'acier non modifié

ont été respectivement: 696,9 mV et 44,6573 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tandis que, l'acier protégé par un film du matériau composite (PANI+TiO₂) montre une diminution dans les valeurs de E_{corr} et I_{corr} , indiquant par ce fait que le matériau composite formé sur la surface pourrait servir comme barrière à la pénétration des ions agressifs. Des améliorations considérables dans la résistance à la corrosion de l'acier, particulièrement dans les milieux corrosifs aqueux ont été obtenues par d'autres travaux dans les mêmes conditions [46].

Les courbes de polarisation cathodique donnent naissance à des droites de Tafel parallèles indiquant que la présence du (PANI+TiO₂)/A304 ne modifie pas le mécanisme de réduction du proton et cette réaction est contrôlée par un processus d'activation. Le recouvrement ou le revêtement est d'abord adsorbé sur la surface du fer, puis empêché par le blocage des sites actifs de la surface de l'acier. Dans la partie anodique, les courbes de polarisation, montrent une inhibition considérable aux faibles potentiels, ce qui pourrait suggérer la formation d'une couche protectrice d'espèces adsorbées à la surface du métal [47].

Il est à mentionner que les valeurs de E_{corr} ont diminué considérablement pour l'acier inoxydable modifié par le film composite, obtenu pour différentes concentrations de l'aniline et différents pH de la solution (figure IV-4 A, C). Par contre, le courant de corrosion des revêtements sur l'acier A304 augmentent graduellement lorsque la concentration de TiO₂ augmente. Ces observation montre clairement que la présence du composite sur l'acier inoxydable ralentit les réactions cathodique et anodique et donc, agissent comme inhibiteurs mixtes. A partir de la figure (IV-4 B), on remarque que E_{corr} diminue de 696,9 à 19 mV/ESC pour des concentrations en TiO₂ supérieures à 10⁻⁴ M. La présence de TiO₂ est indispensable dans la prévention contre la corrosion [22]. Ces résultats confirment que l'acier protégé par le composite pourrait donner une meilleur résistance à la corrosion. Il est bien connu que la polyaniline perd son activité électrochimique lorsque la valeur du pH est supérieure à 4, car elle manque de protons pour réaliser la réduction d'un fragment quinoïde dans le benzenoïde correspondant [48-50]. Puisque l'aniline est une base, les expériences ont été réalisées avec de l'aniline 0,1 M afin de maintenir un faible pH qui, lui, est nécessaire pour l'électrodéposition du film conducteur de PANI, et facilite la passivation du fer [51]. A partir de ces résultats, il a été suggéré que le composite recouvrant l'acier inoxydable en limitant l'interaction entre le métal et l'électrolyte.

Tableau IV-1: Courant de corrosion (I_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), résistance de polarisation (R_p) et vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier A304 modifié par un matériau composite (PANI+TiO₂), obtenu pour: (A) différentes concentrations d'aniline (B) différents teneur de TiO₂ (C) différents pH de la solution.

		E_{corr} (mV/ECS)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vitesse de corrosion (V_{corr})
Steel		696,9	526,52	44,6573	522,3 mm/y
Films composite (PANI+TiO ₂)	(A) Différentes concentrations d'aniline				
	10 ⁻⁴ M An	38,4	821,33	34,1165	399 $\mu\text{m}/\text{y}$
	10 ⁻³ M An	32,8	1120	22,5398	263,6 $\mu\text{m}/\text{y}$
	10 ⁻² M An	28,3	1500	16,1887	189,6 $\mu\text{m}/\text{y}$
	10 ⁻¹ M An	19	2040	13,0903	153,1 $\mu\text{m}/\text{y}$
	(B) Différents teneur de TiO ₂				
	10 ⁻⁴ M TiO ₂	19	2040	13,0903	153,1 $\mu\text{m}/\text{y}$
	10 ⁻³ M TiO ₂	86,5	1320	13,4544	157,3 mm/y
	10 ⁻² M TiO ₂	87	1080	15,1294	176,9 mm/y
	10 ⁻¹ M TiO ₂	115,1	603,30	21,4419	250,7 mm/y
	(C) Différents pH de la solution				
	pH = 0,5	19	2040	13,0903	153,1 $\mu\text{m}/\text{y}$
	pH = 4	8,2	34420	0,9644	11,27 $\mu\text{m}/\text{y}$
	pH = 7	1,2	3990	7,2742	85,08 $\mu\text{m}/\text{y}$
	pH = 11	- 59,7	9730	3,2161	37,61 mm/y

A partir des résultats, il a été observé que la présence du revêtement par le composite a des effets considérables sur les valeurs de la résistance de polarisation du matériau. La valeur de R_p est une mesure de la résistance lors du transfert d'électrons à travers la surface de métal et elle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion [65]. Ainsi, l'examen des valeurs de R_p , données dans le Tableau IV-1, renforce l'idée que le composite PANI+TiO₂, en dépit de la nature de solution de l'électrosynthèse, donne une bonne performance contre la dégradation du matériau métallique [38].

III) Etude par spectroscopie d'impédance, de l'électrode modifiée (PANI+TiO₂)/A304

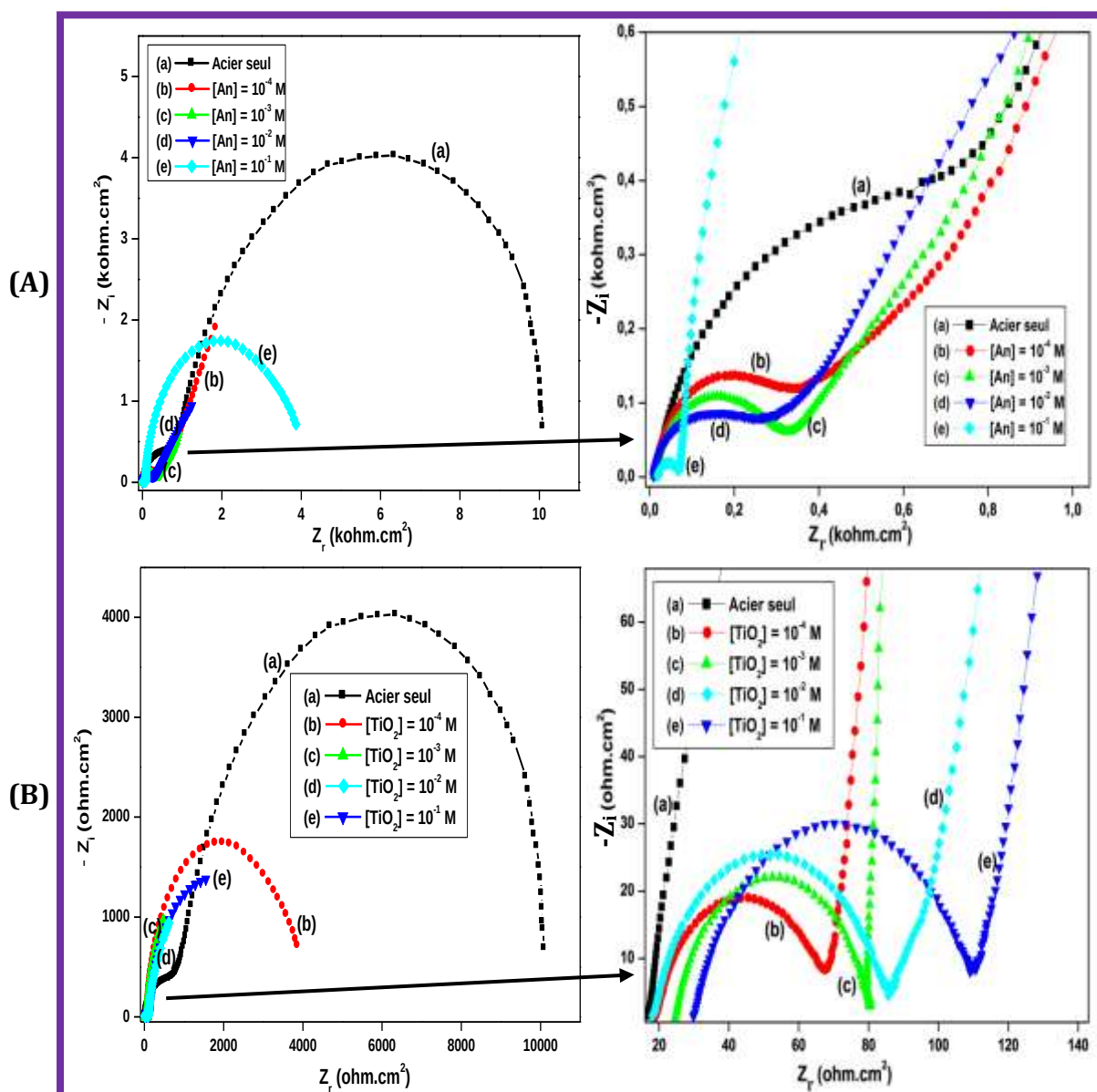
Le module d'impédance obtenu à basse fréquence est un paramètre approprié pour caractériser les propriétés protectrices de la couche formée sur le métal [1, 53, 54].

Lorsqu'un électrolyte est en contact avec la surface d'une électrode; les diagrammes de Nyquist montrent deux boucles capacitatives. Ces boucles comprenant habituellement à haute fréquence une boucle semi-circulaire qui contient des informations sur la couche, et une autre boucle semi-circulaire à basse fréquence qui donne des informations sur les processus liés aux réactions se produisant à la surface de l'électrode [55-58]. L'impédance est une résistance totalement complexe lorsqu'un courant passe à travers un circuit fait de condensateurs, résistances, isolants, ou une combinaison de ceux-là [59]. Jusqu'à présent, la plupart des travaux de recherche effectués sur la dégradation des revêtements polymériques utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont pour but d'étudier le comportement de différents polymères comme barrières pour la protection contre la corrosion. L'utilisation des polymères pour protéger les différents matériaux, tels que l'acier et d'autres métaux ou alliages, contre l'attaque par des conditions environnementales auxquelles ils sont exposés a été largement explorée, avec de nombreux polymères conçus pour ce but [60].

La figure IV-5 représente des diagrammes de Nyquist, correspondants à l'acier non et revêtu par un composite, obtenus pour: différentes concentrations de l'aniline (A), différents teneurs de TiO₂ (B) et différents pH de la solution (C), immergé dans la solution: 0,1 M LiClO₄ + 0,5 M H₂SO₄. Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées au potentiel d'abandon E_{ab} dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 5 mHz. Les spectres d'impédance du polymère conducteur sont susceptibles de donner des informations sur la conductivité des films, la structure et le transport de charge à l'interface film polymérique/électrolyte [61].

La figure IV-5A montre deux processus séparés bien distincts, un demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences lié à un processus contrôlé par un transfert de charge dont l'intersection avec l'axe des abscisses, donne les valeurs de la résistance de la solution (R_Ω) et de la résistance du revêtement (R_r), suivies d'une droite dans le domaine

des basses fréquences correspondant à l'impédance de Warburg (W), et ce, pour les concentrations en aniline égales à 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M. Ainsi, le demi-cercle et la droite sont attribuées respectivement, aux réactions se produisant aux interfaces métal/polymère et polymère/solution [44]. Cependant, pour une concentration importante (10^{-1} M) le diagramme montre deux boucles successives caractéristiques de deux processus de transfert. Ces phénomènes sont liés à l'électrode sous forme de poudre compacte en contact avec un électrolyte liquide. Tous ces composants peuvent être identifiés en étudiant la variation de l'impédance d'une cellule électrochimique sur une large gamme de fréquences (100 kHz – 0,1 Hz) [60]. La séparation entre le demi-cercle R_rC_r et la droite de Warburg n'est pas claire sur le graphe de Nyquist. Ceci est très probablement dû à un «phénomène de dispersion» typiquement causé par les électrodes ayant une surface rugueuse [62].



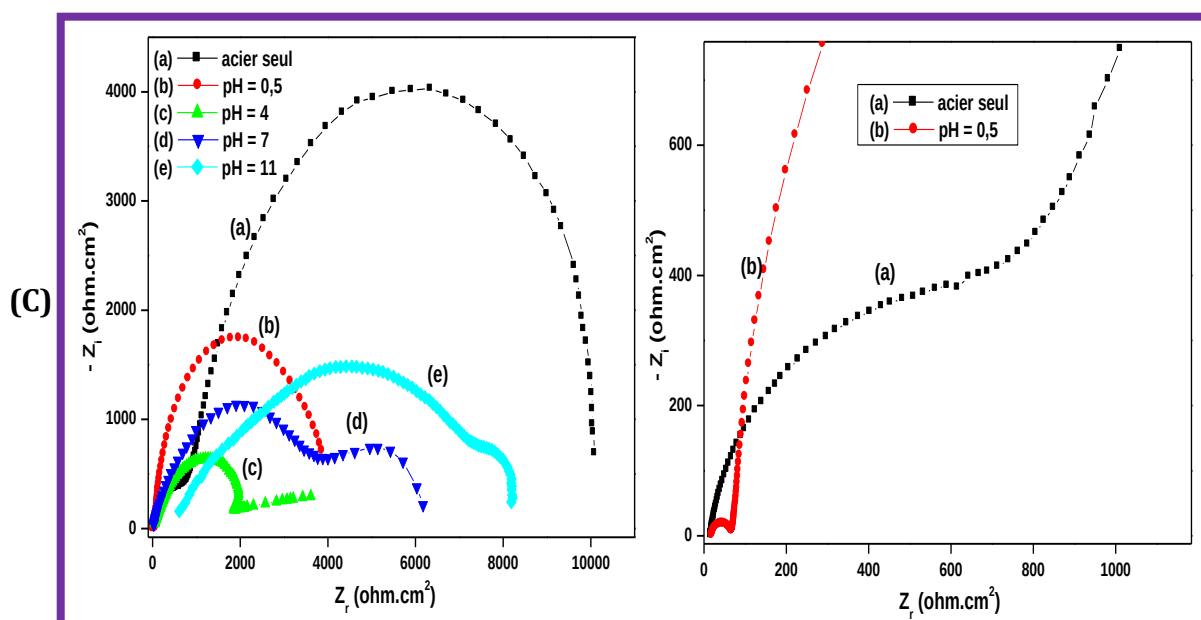


Figure IV-5: Diagrammes de Nyquist relatifs au (PANI+TiO₂)/A304, analysés dans la solution aqueuse LiClO₄ 0,1 M et H₂SO₄ 0,5 M exempte de monomère et de TiO₂, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz, obtenus au potentiel E_{ab}, avec une perturbation de 10 mV.

Deux demi-cercles sont détectés dans les diagrammes de Nyquist (Figure IV-5 B, C) correspondant à deux différentes étapes de la réaction dans le processus électrochimique. Le demi-cercle de gauche dans la région des hautes fréquences est attribué au transfert de charge, dû au contact entre le revêtement PANI+TiO₂ et l'interface du substrat. Il est caractérisé par la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de la double-couche (C_{dl}). Le demi-cercle de droite dans la région des basses fréquences est attribué aux caractéristiques de l'interface revêtement/électrolyte et il est caractérisé par la résistance (R_r) et la capacité du revêtement (C_r) [63]. L'apparence d'un arc de cercle dans la région des hautes fréquences peut être également attribuée aux propriétés de blocage d'une électrode rugueuse, qui rend extrêmement lent le processus faradique de l'échange ionique à l'interface polymère/électrolyte [61]. En théorie, le diagramme de Nyquist des revêtements est représenté par un demi-cercle dont le centre se trouve sur l'axe des abscisses (Z_r), alors que l'apparence d'arcs de cercles s'explique par l'existence d'un nombre de phénomènes dépendant de la nature du système. Ils peuvent être attribués à quelques propriétés du système qui ne sont pas homogènes sur la surface de l'électrode [45].

L'incorporation des nanoparticules augmente la résistance de transfert de charge R_{ct} mais elle diminue la capacité de la double couche C_{dl} , indiquant une diminution de la porosité du film et une amélioration de performance de l'effet de barrière pour la protection contre la corrosion du substrat d'acier [64]. Divers paramètres de l'impédance tels que R_{Ω} , R_r , R_{ct} , C_r et C_{dl} , calculés après ajustement des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le Tableau IV-2. R_s n'est pas une propriété du revêtement, elle n'est donc pas techniquement ou théoriquement importante dans l'analyse des performances du revêtement [64]. On remarque selon les diagrammes de Nyquist que le diamètre du demi-cercle augmente avec la diminution de la concentration de l'aniline. Le diamètre du premier demi-cercle augmente avec la teneur de TiO_2 et le pH, alors que le diamètre du second demi-cercle diminue. En effet, l'activité électrochimique des polymères conducteurs dépend des électrolytes et de la nature des solvants. Parmi les polymères conducteurs, le PPY et la PANI sont électrochimiquement actifs dans des électrolytes aqueux. L'activité électrochimique du film de PANI est limitée à la gamme des pH faibles (forte acidité), bien que beaucoup d'efforts ont été fournis pour étendre la région du pH [65].

Tableau IV-2: Paramètres électriques, relatives aux films de composite (PANI+TiO₂)/A304, obtenus pour différentes concentrations de l'aniline (A), TiO₂ (B) et différents pH de la solution (C).

		R_{Ω} (Ω cm ²)	R_r (Ω cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	C_r (μ F/cm ²)	C_{dl} (μ F/cm ²)
Steel		16,17; 610,526	1136	10450	2,089	49,44
(A) Différentes concentrations de l'aniline						
Films composite (PANI+TiO₂)	10 ⁻⁴ M An	8,826	430,074	/	2,165	/
	10 ⁻³ M An	8,798	347,802	/	2,159	/
	10 ⁻² M An	8,721	325,379	/	2,994	/
	10 ⁻¹ M An	18,527	49,494	4047,344	1,073	2463
	(B) Différents teneur de TiO₂					
	10 ⁻⁴ M TiO ₂	18,527	49,494	4047,344	1,073	2463
	10 ⁻³ M TiO ₂	24,541	54,566	3160,255	0,996	2634
	10 ⁻² M TiO ₂	17,836	68,715	2768,526	1,037	3146
	10 ⁻¹ M TiO ₂	29,579	82,867	2966,086	0,962	381,2
	(C) Différents pH de la solution					
	pH = 0,5	18,527	49,494	4047,344	1,073	2463
	pH = 4	36,765	2318,235	1508	23,85	2967
	pH = 7	26,820	4927,18	1194,682	38,30	2206
	pH = 11	480,263	7594,737	1082,894	2,566	408,5

La résistance à la corrosion effective est associée aux valeurs élevées de R_{ct} et basses de C_{dl} [36]. Les changements dans les valeurs de C_{dl} été causés par l'adhésion des molécules organiques sur la surface du métal, diminuant l'étendue de la réaction de dissolution. Généralement, lorsque $C_{dl} < 10^{-9}$ F.cm⁻², la pénétration des molécules d'eau est négligeable et le revêtement peut protéger son substrat [43].

En se basant sur les diagrammes de Nyquist représentés dans la figure IV-5, un modèle de circuit équivalent [60] de (PANI+TiO₂)/A304 est illustré dans la figure IV-6. Les courbes de la figure IV-5A peuvent être modelées par un circuit équivalent classique de Randles (figure IV-6a). Il combine trois composants; à savoir la résistance de la solution d'électrolyte entre l'électrode de travail et de référence (R_{Ω}), l'électrode avec le matériau composite est montrée par $R_r C_r$ (une résistance et une capacité du film en parallèle)

semi-cercle aux hautes fréquences et une droite de diffusion de Warburg (W) aux faibles fréquences. Pour la figure IV-5 (B, C), l'apparition aux basses fréquences d'un second demi-cercle, correspond à une combinaison parallèle résistance/capacité dans le circuit équivalent; respectivement, à une résistance de transfert de charge R_{ct} et une capacité de double-couche C_{dl} , (figure IV-6b) [60].

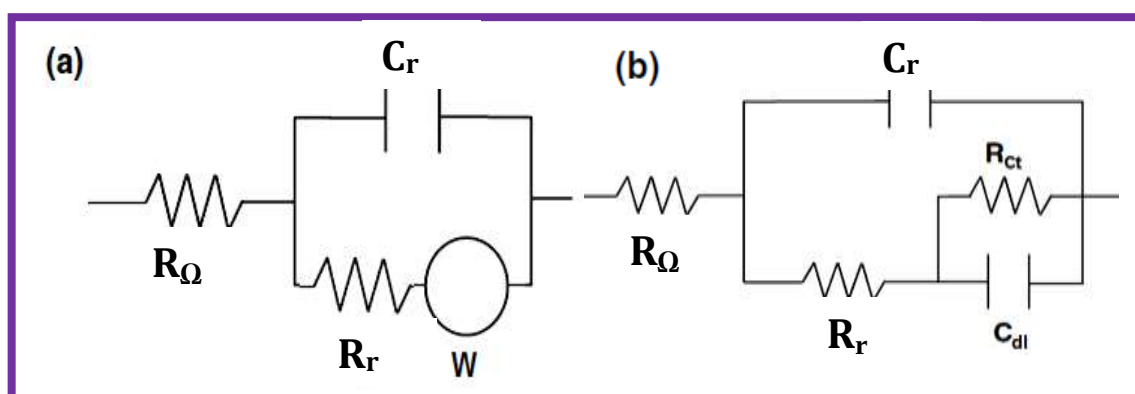


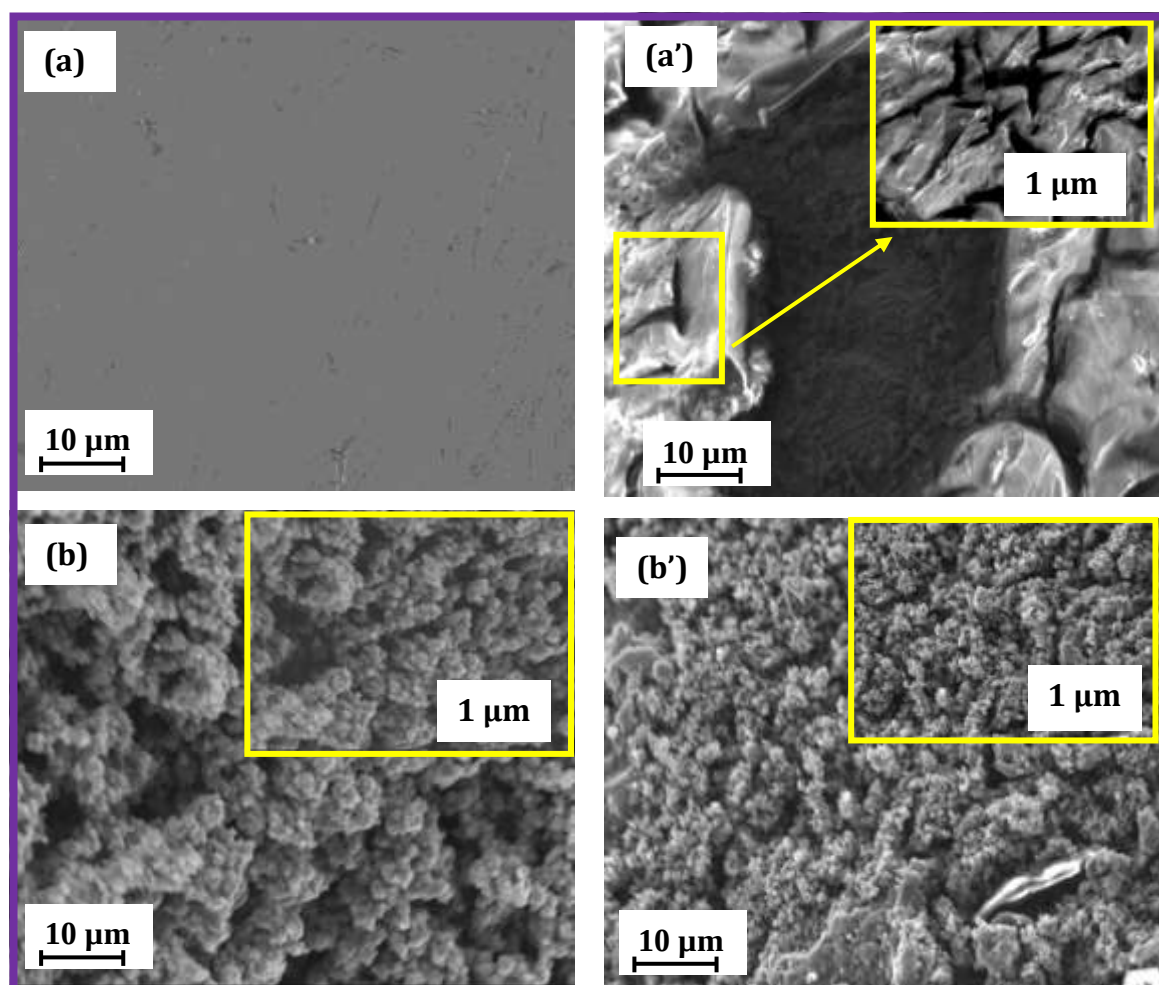
Figure IV-6: Circuit équivalent [60] de (PANI+TiO₂)/A304.

Puisque la présente étude porte sur un revêtement par un composite PANI+TiO₂ sur l'acier A304, l'on s'attend à des changements dans les graphes de SIE. En effet, un changement appréciable dans les résultats a été observé et il peut être favorablement expliqué en comparant les résultats de l'acier revêtu avec ceux de l'acier non revêtu. La différence dans le comportement de l'impédance peut en grande partie, être attribuée à l'électroactivité de la PANI dans différents environnements. Il a été reconnu que la conductivité et l'électroactivité de la PANI dépendent du degré de protonation des sites d'azote d'imine du polymère [43].

Le comportement de la résistance à la corrosion des aciers revêtus évalué par des études EIS vient consolider les résultats des études effectuées par polarisation potentiodynamique. Ceci confirme donc, le fait que l'amélioration de la résistance à la corrosion par le revêtement PANI+TiO₂ est dû au mécanisme de barrière du recouvrement par la PANI et le TiO₂. Les propriétés électriques de la polyaniline sont des facteurs importants qui peuvent être modifiées par l'ajout de charges inorganiques avec des dimensions à l'échelle nanométrique [41]. Il est évident que les revêtements en PANI+TiO₂ ont augmenté la résistance à la corrosion de l'acier.

IV) Caractérisation morphologique de l'acier, de la PANI et des films composites par MEB

La PANI possède des structures variées, elle peut être granulaire, ou en forme de nanofibre, nanotube, nanosphère, microsphère ou écaille. Selon Sathiyarayanan et al. [66], les cations métalliques interagissent avec l'atome d'azote de l'imine de la polyaniline et changent la morphologie et la structure de la polyaniline en agrégats compacts qui peuvent réduire considérablement la vitesse de corrosion. Le comportement redox de la PANI peut être sensiblement amélioré par l'addition de matériaux oxydes nanostructurés [45]. A partir des voltampérogrammes cycliques (VC), les diagrammes de Nyquist (EIS) et les courbes de polarisation (courbes de Tafel) de (PANI+TiO₂)/A304, on peut déduire que certains changements de la morphologie de surface se sont produits. Ceci peut être confirmé par les photos ou micrographes MEB (figure IV-7) de: acier seul (a-a'), PANI/A304 (b-b') et (PANI+TiO₂)/A304 (c-c'), avant et après le test de corrosion.



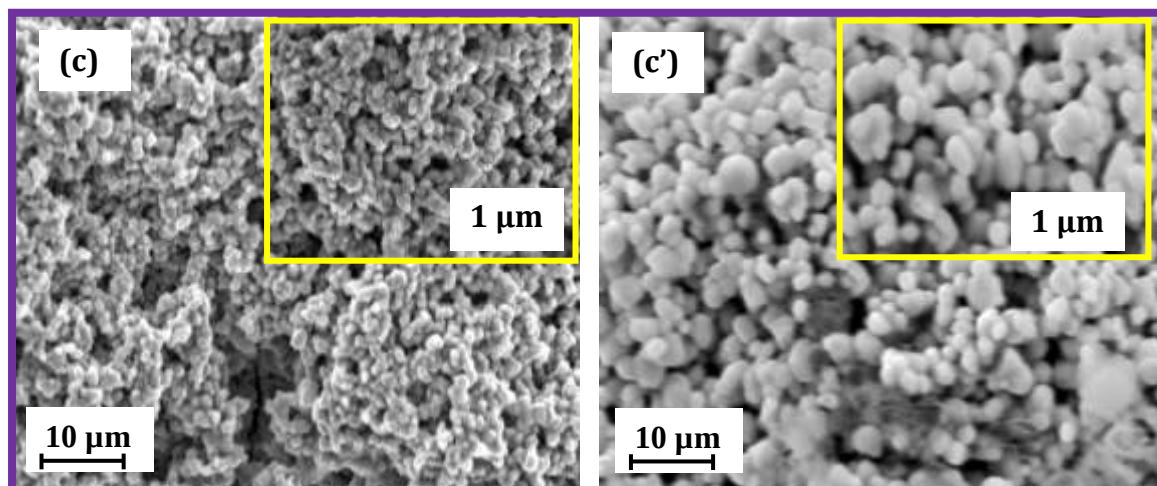


Figure IV-7: Photos MEB de: acier seul (a, a'), PANI/A304 (b, b') et (PANI+TiO₂)/A304 (c, c') avant et après immersion dans une solution H₂SO₄ 1 M pendant 45 minutes.

La Figure IV-7a montre la surface de l'acier A304 polie avant d'être exposé au milieu agressif et où les lignes de polissage de la surface de l'acier sont visibles. On peut voir qu'après immersion dans la solution de H₂SO₄ 1 M pendant 45 minutes (Figure IV-7a') que la surface de l'acier est recouverte de beaucoup de pores irréguliers avec de profondes cavités et la surface de l'échantillon est fortement endommagée en l'absence de revêtement en raison de la dissolution du métal, montrant une sérieuse corrosion. Les lignes de polissage sur la surface de l'acier ont disparu après électrodéposition ce qui indique que la surface du métal est recouverte d'un film de revêtement. Comme l'illustre dans la figure IV-7, les films préparés avec et sans TiO₂ montrent nettement des différences dans la morphologie du polymère. La morphologie des films de PANI (Figure IV-7 b, b') montre une surface granulaire [50]. Comparés aux revêtements en composites, la surface du revêtement de PANI possède une plus grande porosité et ses grains sont plus fins. En plus, comme il peut être observé dans la figure b', lorsque l'électrode de travail est immergée dans une solution de H₂SO₄ 1 M, la surface du revêtement possède une grande porosité et les grains deviennent de plus en plus fins. Dans certains cas, on remarque également que l'accélération de la corrosion est due à la présence de micropores dans le revêtement de la PANI électropolymérisée sur la surface d'acier [23]. Il a été montré que la Polyaniline protège l'acier au niveau des trous fins et aux rayures. A partir des études par MEB, ESCA et XPS, il a été rapporté que la couche d'oxyde formée entre le revêtement de PANI et la surface de l'acier est principalement constituée de Fe₂O₃.

au-delà d'une couche très fine de Fe₃O₄ [63, 67]. Les revêtements en composites (Figure IV-7 c, c') sont de nature légèrement poreux avec de plus faibles quantités de fissures et trous sur la surface de l'acier. S. Sathiyarayanan et al. [68] ont rapporté des observations similaires sur les micrographes de MEB des composites (PANI+TiO₂). Les micrographes ont confirmé la distribution homogène et uniforme de la couche de revêtement, qui est responsable de sa résistance à la corrosion. La performance de la protection contre la corrosion du revêtement avec le composite (Figure IV-7 c') est évalué par une immersion pendant une longue durée dans une solution corrosive (H₂SO₄ 1 M), et où aucune trace visible des produits de corrosion n'a été observée sur la morphologie de l'acier inoxydable A304 revêtu. Ceci a conduit à une faible vitesse de corrosion et une meilleure performance de la protection contre la corrosion du revêtement sur le substrat métallique. L'étude indique alors, que le revêtement en polyaniline+TiO₂ est plus résistant à la corrosion et l'endommagement de la surface a disparu en comparaison avec le substrat et le revêtement PANI/A304. Les micrographes de (PANI+TiO₂)/A304 indiquent que les particules de TiO₂ sont totalement recouvertes par la PANI [63, 69]. Les particules de TiO₂ sont simplement mélangées, encapsulées ou prises au piège au cœur du polymère, engendrant une amélioration considérable dans ses propriétés anticorrosives [63]. La polymérisation de l'aniline à partir d'une solution aqueuse contenant des particules de TiO₂ en suspension, donne une bonne distribution et une bonne interaction entre la PANI formée et les particules de TiO₂. Dans le cas des revêtements par le composite, les particules de TiO₂ remplissent les pores de la PANI et par conséquent, augmentent la résistance à la corrosion. Une observation similaire a été rapportée par D. M. Lenz et al. [70] et M.R. Mahmoudian et al. [71] pour des films de composite PPy+TiO₂, qui, ont aussi conduit à une meilleure performance des propriétés protectrices de l'acier par des films du composite.

V) Analyse chimique des composites par EDX

La figure IV-8 représente l'analyse par la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX) de: (a) l'acier A304 (b) PANI/A304 et (c) composite (PANI+TiO₂)/A304.

La composition chimique élémentaire (% pds) des échantillons d'acier A304 utilisés dans cette étude est: O: 1,411; Si: 0,828; P: 0,022; Mn: 0,545; Ni: 31,698; S: 0,145;

Cr: 10,721; Mo: 0,678; Fe: 53,954 et celle de la PANI et de PANI+TiO₂ sont énumérées dans le Tableau IV-3.

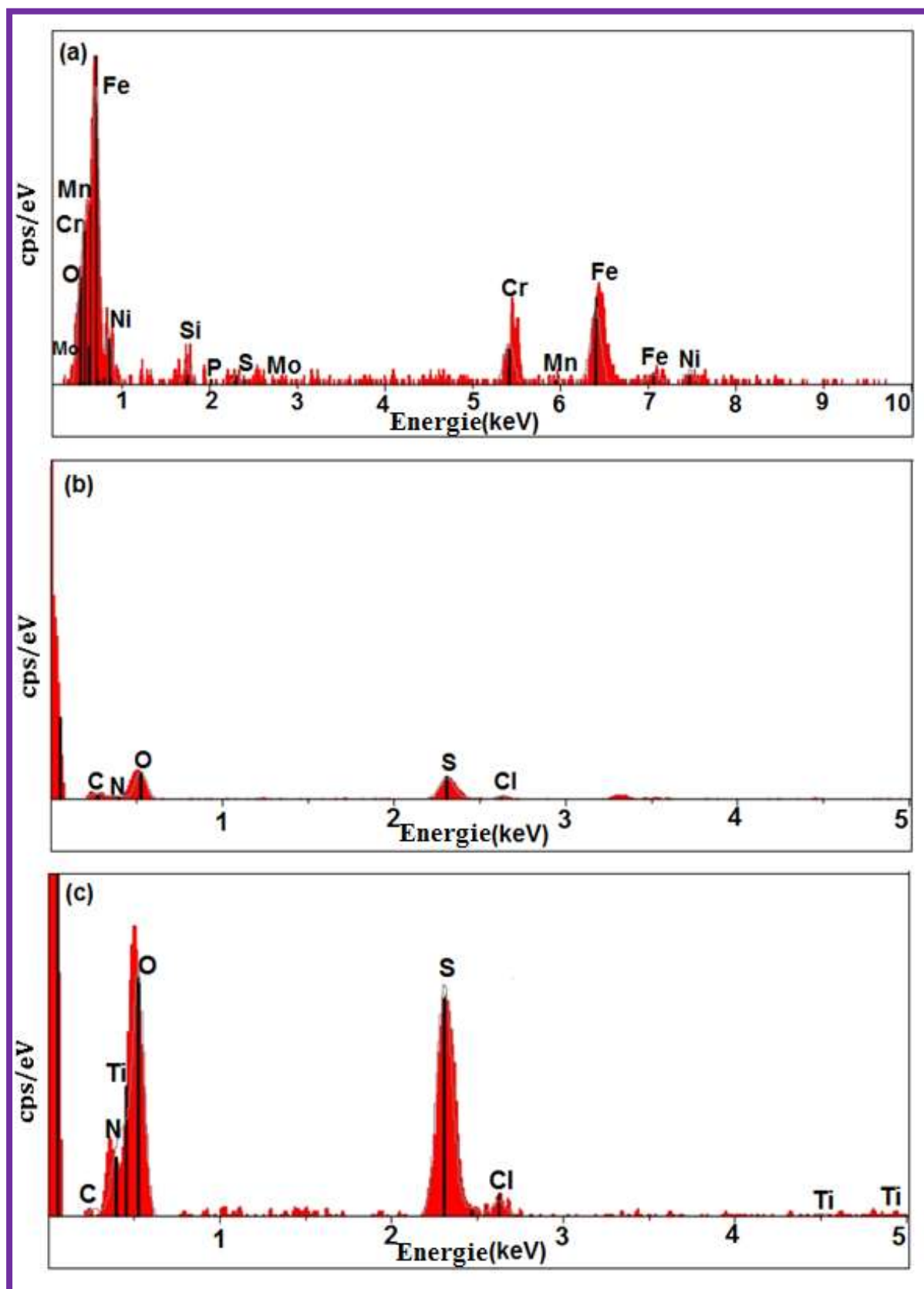


Figure IV-8: Spectres EDX pour: (a) A304, (b) PANI/A304 et (c) (PANI+TiO₂)/A304.

Tableau IV-3: Composition chimique des échantillons de PANI et PANI+TiO₂.

Samples	C %	N %	S %	O %	Cl %	Ti %
PANI	19,319	12,130	22,331	43,414	2,807	0
PANI+TiO ₂	5,373	3,699	41,635	44,038	3,587	1,668

On observe que l'échantillon de PANI/A304 contient de C, N, S et O et des traces de l'élément Cl sont également détectées (figure IV-8b). Un comportement similaire a été observé pour le composite (figure IV-8 c) avec un pourcentage de Ti. La présence de ces éléments confirme la formation du composite PANI+TiO₂. Le micrographe montre la présence des particules de TiO₂ dans le film de PANI et ceci est confirmé par le pic de l'élément titane (Ti) à 4,5 keV et des atomes (O) à 0,52 keV, qui sont attribués à la présence TiO₂ dans le film [72].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Chen, X. H. Wang, J. Li, J. L. Lu, F. S. Wang, *Corros. Sci.*; 49 (2007) 3052-3063.
- [2] P. Pawar, A. B. Gaikawad, P. P. Patil, *Sci. Technol. Adv. Mater.*; 7 (2006) 732-744.
- [3] S. Sathiyarayanan, S. Muthkrishnan, G. Venkatachari, *Electrochim. Acta*; 51 (2006) 6313-6319.
- [4] M. A. Malik, M. T. Galkowski, H. Bala, B. Grzybowska, P. J. Kulesza, *Electrochim. Acta*; 44 (1999) 2157-2163.
- [5] L. Zhong, H. Zhu, J. Hu, S. H. Xiao, F. X. Gan, *Electrochim. Acta*; 51 (2006) 5494-5501.
- [6] D. Sazou, D. Kosseoglou, *Electrochim. Acta*; 51 (2006) 2503-2511.
- [7] A. T. Ozyilmaz, M. Erbi, B. Yazici, *Thin Solid Films*; 496 (2006) 431-437.
- [8] P. J. Kinlen, D. C. Silverman, C. R. Jeffreys, *Synth. Met.*; 85 (1997) 1327-1332.
- [9] J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, K. Chane-Ching, P. C. Lacaze, *Synth. Met.*; 93 (1998) 133-142.
- [10] G. Williams, H. N. McMurray, *Electrochem. Soli. Sta. Lett.*; 8 (2005) 42-45.
- [11] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Appl. Surf. Sci.*; 253 (2006) 432-438.
- [12] A. T. Ozyilmaz, M. Erbil, B. Yazici, *Appl. Surf. Sci.*; 252 (2005) 2092-2100.
- [13] R. M. Torresi, S. de Souza, J. E. Pereira da Silva, S. I. Cordoba de Torresi, *Electrochim. Acta*; 50 (2005) 2213-2218.
- [14] G. Williams, R. J. Holness, D. A. Worsley, H. N. McMurray, *Electrochem. Commun.*; 6 (2004) 549-555.
- [15] L. Cecchetto, R. Ambat, A. J. Davenport, D. Delabouglise, J. P. Petit, O. Neel, *Corros. Sci.*; 49 (2007) 818-829.
- [16] K. G. Conroy, C. B. Breslin, *Electrochim. Acta*; 48 (2003) 721-732.
- [17] D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*; 132 (1985) 1022-1026.
- [18] A. Adhikari, P. Claesson, J. Pan, C. Leygraf, A. Dédinaité, E. Blomberg, *Electrochim. Acta*; 53 (2008) 4239-4247.
- [19] G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, *J. Solid State Chem.*; 6 (2002) 85-100.
- [20] S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, D. C. Trivedi, *Prog. Org. Coat.*; 53 (2005) 297-301.
- [21] J. J. Fang, K. Xu, L. H. Zhu, Z. X. Zhou, H. Q. Tang, *Corros. Sci.*; 49 (2007) 4232-4242.
- [22] S. Radhakrishnan, C. R. Siju, Debajyoti Mahanta, Satish Patil, Giridhar Madras, *Electrochimica Acta*; 54 (2009) 1249-1254.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23] K. Kamaraj, V. Karpakam, S. Syed Azim, S. Sathiyarayanan, *Synthetic Metals*; 162 (2012) 536–542.
- [24] S. Wang, S. Lu, Xuemin Li, X. Zhang, S. He, T. He, *Journal of Power Sources*; 242 (2013) 438-446.
- [25] Y. Li, H. Zhang, X. Wang, J. Li, F. Wang, *Corrosion Science*; 53 (2011) 4044-4049.
- [26] A. A. Hermas, M. A. Salam, S. S. Al-Juaid, A. H. Qusti, M. Y. Abdelaal, *Progress in Organic Coatings*; 77 (2014) 403-411.
- [27] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*; 177 (1984) 293.
- [28] E. M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*; 195 (1985) 109.
- [29] E. M. Genies, M. Lapkowski, J. F. Pennean, *J. Electroanal. Chem.*; 249 (1988) 97.
- [30] S. Abaci, B. Nessark, R. Boukherroub, K. Lmimouni, *Thin Solid Films*; 519 (2011) 3596–3602
- [31] A. Frydrychewicz, S. Y. Vassiliev, G. A. Tsirlina, K. Jackowska, *Electrochimica Acta*; 50 (2005) 1885-1893.
- [32] C. W. Peng, K. C. Chang, C. J. Weng, M. C. Lai, C. H. Hsu, S. C. Hsu, Y. Y. Hsu, W. I. Hung, Y. Wei, J. M. Yeh, *Electrochimica Acta*; 95 (2013) 192-199.
- [33] J. Y. Lin, W. Y. Wang, Y. T. Lin, *Surface & Coatings Technology*; 231 (2013) 171-175.
- [34] Q. Qin, J. Tao, Y. Yang, *Synthetic Metals*; 160 (2010) 1167-1172.
- [35] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1st Edition 1980.
- [36] C. Xing, Z. Zhang, L. Yu, G. I. N. Waterhouse, L. Zhang, *Progress in Organic Coatings*; 77 (2014) 354-360.
- [37] S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, G. Venkatachari, *Synthetic Metals*; 157 (2007) 751-757.
- [38] M. Mrad, L. Dhouibi, E. Triki, *Synthetic Metals*; 159 (2009) 1903-1909.
- [39] M. Ibrahim, M. Bassil, U. B. Demirci, T. Khoury, G. E. H. Moussa, M. E. Tahchi, P. Miele, *Materials Chemistry and Physics*; 133 (2012) 1040-1049.
- [40] J. Zheng, G. Li, X. Ma, Y. Wang, G. Wu, Y. Cheng, *Sens. Actuators*; 133 (2008) 374.
- [41] A. Raman, P. Labine, *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*; 1 (1986) 20.
- [42] A. Yağan, N.Ö. Pekmez, A. Yıldız, *Progress in Organic Coatings*; 59 (2007) 297-303.
- [43] A. P. Srikanth, T. G. Sunitha, S. Nanjundan, N. Rajendran, *Progress in Organic Coatings*; 56 (2006) 120-125.
- [44] P. Li, T. C. Tan, J. Y. Lee, *Synthetic Metals*; 88 (1997) 237-242.

- [45] A. Mostafaei, F. Nasirpour, Progress in Organic Coatings; 77 (2014) 146-159.
- [46] M. K. Pavithra, T. V. Venkatesha, K. Vathsala, K. O. Nayana, Corrosion Science 52 (2010) 3811-3819.
- [47] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Corrosion Science 51 (2009) 1073-1082.
- [48] A. F. Diaz, J. A. Logan, J. Electroanal. Chem.; 111 (1980) 111.
- [49] J. Yue, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 189 (1990) 255-261.
- [50] R. Sivakumar, R. Saraswathi, Journal of Power Sources; 104 (2002) 226-233.
- [51] S. A. Kumar, K. S. Meenakshi, T. S. N. Sankaranarayanan, S. Srikanth, Progress in Organic Coatings; 62 (2008) 285-292.
- [52] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amin, Electrochim. Acta; 52 (2007) 6359-6366.
- [53] J. H. Park, G. D. Lee, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci.; 44 (2002) 1087-1095.
- [54] A. Shi, S. Koka, J. Ullett, Prog. Org. Coat.; 52 (2005) 196-209.
- [55] S. S. Azim, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Prog. Org. Coat.; 56 (2006) 154-158.
- [56] A. Amirudin, D. Thierry, Prog. Org. Coat.; 26 (1995) 1-28.
- [57] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, H. R. Faridi, Prog. Org. Coat.; 64 (2009) 361-364.
- [58] A. A. O. Magalhaes, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, Electrochim. Acta; 44 (1999) 4281-4287.
- [59] C. J. Weng, J. Y. Huang, K. Y. Huang, Y. S. Jhuo, M. H. Tsai, J. M. Yeh, Electrochimica Acta; 55 (2010) 8430-8438.
- [60] C. F. Sánchez, C. J. McNeil, K. Rawson, Trends in Analytical Chemistry; 24 (2005) 37-48.
- [61] K. Ghanbari, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Karami, Journal of Power Sources; 170 (2007) 513-519.
- [62] Z. Wang, N. Dupré, A. C. Gaillot, B. Lestriez, J. F. Martin, L. Daniel, S. Patoux, D. Guyomard, Electrochimica Acta; 62 (2012) 77-83.
- [63] Z. Li, L. Ma, M. Gan, W. Qiu, D. Fu, S. Li, Y. Bai, Progress in Organic Coatings; 76 (2013) 1161-1167.
- [64] C. Zhou, X. Lu, Z. Xin, J. Liu, Y. Zhang, Corrosion Science; 80 (2014) 269-275.
- [65] K. Tominaga, W. Takashima, K. Kaneto, Thin Solid Films; 519 (2010) 978-981.
- [66] S. Sathiyarayanan, V. Karpakam, K. Kamaraj, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, Surf. Coat. Technol.; 204 (2010) 1426-1431.
- [67] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsari, Synth. Met.; 85 (1997) 1333-1334.
- [68] S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, G. Venkatachari, Progress in Organic Coatings; 59 (2007) 291-296.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [69] S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, G. Venkatachari, *Electrochimica Acta*; 52 (2007) 2068–2074.
- [70] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 540 (2003) 35-44.
- [71] M. R. Mahmoudian, Y. Alias, W. J. Basirun, M. Ebadi, *Applied Surface Science*; 268 (2013) 302–311.
- [72] W. K. Jo, H. J. Kang, *Materials Chemistry and Physics*; 143 (2013) 247.

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux composites (PANI+TiO₂) ont été préparés par électro-oxydation de l'aniline en présence de nanoparticules d'oxyde de titane (TiO₂). Les films ont été synthétisés sur une électrode de: Pt, ITO, titane oxydé et acier A304. L'effet de la concentration de l'aniline, de la concentration de TiO₂ et de pH de la solution a été étudié et le matériau composite (PANI+TiO₂) a été électrodéposé avec succès sur l'électrode et analysé par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans un milieu acide sulfurique. La synthèse, l'analyse des propriétés électrochimiques de ce composite, ainsi que son application dans la lutte contre la corrosion et son utilisation dans la conception d'une hétérostructure Al/(PANI+TiO₂)/ITO ont aussi été étudiés.

La voltampérométrie cyclique montre un ou plusieurs couples rédox selon la nature du substrat utilisée. Sur une électrode de platine ou titane oxydé ou sur acier nous avons observé trois couples redox, bien définis à des potentiels pratiquement très proches. Cependant dans le cas d'ITO, il n'a été observé que deux pics anodique lors du balayage de potentiel positif qui se transforment en une seule vague très large après un long cyclage et lors du balayage retour deux pics cathodiques qui sont caractéristiques respectivement, de l'oxydation et la réduction du film de polymère formé. 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 polymère ou de matériau composite est entrain de se faire sur la surface de l'électrode. La comparaison des voltampérogrammes relatifs aux films obtenus en présence de TiO₂ avec ceux obtenus en absence de ce dernier montre une diminution des courants des pics d'oxydation et de réduction.

Les diagrammes de Nyquist ont montré un ou deux processus de transfert de charge aux hautes fréquences, suivi d'un autre de diffusion aux basses fréquences. La spectroscopie d'impédance réalisée sur les électrodes modifiées a montré que l'incorporation de TiO₂ contribue à la modification des propriétés électriques du film. Une différence dans les propriétés et la structure du film formé en absence et en présence de (TiO₂) est aussi montrée par d'autres méthodes d'analyse spectrométrique. En effet, la présence de TiO₂ dans la PANI améliore la capacité d'absorption comparée au PANI seul. Le film de polyaniline dans lequel est incorporé le semi conducteur montre deux bandes d'adsorption caractéristiques de nouveau matériau composite.

CONCLUSION GENERALE

La morphologie des dépôts du film composite (PANI+TiO₂) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et montre que des composites (PANI+TiO₂) sont obtenus sur la surface de l'électrode. L'étude a révélé que le film du composite, dans lequel les nanoparticules de TiO₂ sont incorporés dans la matrice du polymère, est uniformément réparti sur la surface de l'électrode. La structure, la composition et l'épaisseur dépendent énormément des conditions expérimentales (pH, concentration du monomère et de l'oxyde). La performance de la protection contre la corrosion du revêtement avec le composite est évalué par une immersion pendant 45 mn dans une solution corrosive, et où aucune trace visible des produits de corrosion n'a été observée sur de l'acier inoxydable A304 revêtu. Ceci a conduit à une faible vitesse de corrosion et une meilleure protection du substrat métallique par le revêtement. L'incorporation de l'oxyde de titane dans le polymère est confirmée par MEB et EDX. Ces analyses indiquent que l'ajout de nanoparticules de TiO₂ modifie les propriétés électrochimiques et morphologiques du PANI. La caractéristique I-V de hétérostructure Al/(PANI+TiO₂)/ITO montre un comportement non linéaire. Ceci confirme qu'une jonction p-n s'est créée à l'interface de l'hétérostructure.

L'efficacité des revêtements dans la protection contre la corrosion a été testée par des études de polarisation potentiodynamique. L'utilisation de la PANI et des nanoparticules de TiO₂ sous forme de composite a donc considérablement augmenté les performances anticorrosion du substrat. Aussi, il a été trouvé que les revêtements (PANI+TiO₂)/A304 obtenus par polymérisation électrochimique in situ donnent une meilleure résistance à la corrosion, nettement supérieure à celle de l'acier inoxydable dans des environnements agressifs. Les résultats ont révélé que l'utilisation d'un polymère conducteur, pigmenté par des nanoparticules de TiO₂ contribué à la formation d'une couche de composite, qui elle, par conséquent déplace le potentiel de corrosion du substrat métallique vers des valeurs inférieures et fait diminuer la vitesse de corrosion.

Ainsi, des propriétés électrochimiques, optiques et électroniques intéressantes sont, obtenues permettant l'utilisation de ce composite comme matériau d'électrode dans le domaine de l'électrochimie et de l'électronique.