

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M.MAMMERI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES / DEPARTEMENT DE CHIMIE  
Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux



## ***THESE DE DOCTORAT***

Spécialité : Chimie  
Option : Electrochimie

*Présentée par :*

***Chabha BEN MOUHOUB***

---

**Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films  
de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>)  
Application à la protection du Fer contre la corrosion**

---

***Soutenue le 26/05/2015, devant le jury d'examen composé de :***

M <sup>me</sup> Nassima BENBRAHIM	Professeur	UMM Tizi-Ouzou	Présidente
M <sup>r</sup> Abdelaziz KADRI	Professeur	UMM Tizi-Ouzou	Rapporteur
M <sup>r</sup> Alain PAILLERET	Maitre de Conférences-HDR	UPMC. Paris VI	Co-Rapporteur
M <sup>r</sup> Abdallah KHELIFA	Professeur	USD Blida	Examineur
M <sup>r</sup> Belkacem NESSARK	Professeur	UFA Sétif	Examineur
M <sup>me</sup> Lamia MEZEGHRANE	Maitre de Conférences (A)	UMM Tizi-Ouzou	Examinatrice

## REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'UMMTO et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques LISE-UMR-8235 du CNRS affilié à l'UPMC (Paris VI).*

*Je tiens à remercier Mr. Abdelaziz KADRI (UMMTO) pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant. J'éprouve beaucoup de reconnaissance et de gratitude envers lui. Ses encouragements et conseils ainsi que son soutien constant étaient très précieux dans l'aboutissement de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr Alain PAILLERET (LISE-UPMC) pour avoir consenti à codiriger cette thèse, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions. Je le remercie pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de mes séjours au LISE. Merci pour toutes les discussions qui ont contribué à l'enrichissement de ce travail.*

*Une grande partie de ce travail a été réalisée au LISE-UMR8235 du CNRS grâce à une bourse d'une durée de 18 mois octroyée par le gouvernement Algérien. Je tiens à rendre un vibrant hommage aux porteurs de cette initiative qui vise à promouvoir la recherche dans notre pays.*

*A l'occasion, je tiens à remercier Mr F.HUET, Directeur du LISE et bien avant lui, Mr C.DESLOUIS (ex-Directeur) pour m'avoir accueillie dans le cadre de mes stages et aussi pour tous les moyens mis à ma disposition.*

*Merci à Mme N.BENBRAHIM présidente du jury de soutenance ainsi qu'à tous les membres : Mme L. MEZEGRANE et Mrs : A. KHÉLIFA, B. NESSARK pour l'honneur qu'ils me font en prenant part de ce jury. Vos remarques et critiques ne seront qu'enrichissantes et constructives.*

*Durant mon séjour au LISE, j'ai eu la chance de travailler en collaboration avec d'autres personnes aussi compétentes que qualifiées. A ce titre, je remercie Mme Mireille TURMINE pour m'avoir initiée et beaucoup aidé dans la partie des mesures avec une électrode spécifique aux DS qu'elle a elle-même confectionné. Je la remercie aussi pour sa sympathie, ses encouragements et ses idées ingénieuses.*

*Par la même, j'adresse mes vifs remerciements à Mrs H. PERROT, C. GABRIELLI, J. AGRISUELAS et Mme O. SEL qui m'ont introduite et fait profiter de leur savoir-faire dans les mesures et le traitement numérique des données d'ac-électrogravimétrie sans quoi, une partie passionnante de cette thèse n'aurait pas eu lieu.*

*De vifs remerciements et une profonde reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la caractérisation de mes matériaux. Je cite : Mr S.YEFSAH de l'UMMTO (DRX), Mr D.SAJDI du CRNA et Mr Y. BOUCHEFFA de l'EMP (BET), Mmes M.C.BERNARD et S.JOIRET du LISE (Raman et UV-Visible), Mr S.BORENSTAJN et Mme F.PILLIER du LISE (SEM-FEG, MEB et MET), Mme*

*C.DEBIEMME-CHOUVY du LISE (XPS), Mme S.CASSAIGNON et Mr O.DURUPTY du LCMCP/Collège de France (mesures de Zétamétrie).*

*Je remercie aussi le personnel administratif et technique du LISE : Véronique, Isabelle, Martine, Axel, Daniel et feu Philippe ROUSSEAU qui ont répondu présents à chaque fois que je les ai sollicité.*

*Pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer, je tiens maintenant à remercier l'ensemble de mes collègues (enseignants, thésards, magisters, post-docs, ingénieurs...) que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces années de thèse, que ce soit ici en Algérie ou bien en France :*

*Merci à mes collègues de du LPCM et de l'UMMTO : Dalila, Lamia, Baya, Lynda, Salem, Nacera, Naïma 1 et 2, Soraya, Ali CHENNA, Tahar, Naïma NAJB, Ouahiba, Kahina, Nassima, Samira, Ouarda... Aussi à mes ami(e)s du LISE : Zoulikha, Sameer, Lynda, Nabila, Hassiba, Nizar, Amine, Zineb et les autres...*

*Un remerciement exceptionnel et très chaleureux est adressé à ma très chère amie et sœur Samar, sans qui mon séjour en France serait très dur. Je la remercie pour tous les moments passés ensemble et pour m'avoir réconforté dans les moments les plus difficiles, mais aussi pour avoir veillé sur mes tests de PCO après mon départ du LISE. Grace à elle, j'ai eu mes courbes au point près... Je lui souhaite beaucoup de réussite dans sa vie personnelle et professionnelle.*

*Merci à ceux qui m'ont aidée lors de mes séjours en France (Sabiha et sa famille, Belkacem et Si'lhacene).*

*Il m'est enfin agréable de clore cette page par présenter mes très chaleureux remerciements à mes très chers parents. Je tiens à leur exprimer mon amour, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements. Sans eux, jamais je ne serai ce que je suis. Que Dieu le Tout Puissant les protège et leurs accorde santé et longue vie. Evidemment, sont associés à ces remerciements tous mes frères, mes sœurs et belles sœurs, neveux et nièces...*

*Hommage à tous ceux qui ont contribué à ma formation depuis mon enfance à ce jour. Que tous ceux qui, par inattention j'ai omis de citer les noms me pardonnent !*

*A tous ceux qui me sont chers...*

*“...Toutes les sciences ont leurs chimère après laquelle elles courent sans la pouvoir attraper, mais, elles attrapent en chemin d'autres connaissances fort utiles”*

*Bernard Le Bovier De Fontenelle*

*“ La course vers l'excellence ne possède pas une ligne d'arrivée ....”*

*Mohammed Ben Rached Al Maktoum*

---

# *SOMMAIRE*

---

# SOMMAIRE

<i>Introduction générale.....</i>	1
-----------------------------------	---

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

<i>I.1. Matériaux composites à base de polymères conducteurs.....</i>	5
<i>I.1.1 Définition, exemples de composites et modes de synthèse.....</i>	5
<i>I.1.2. Applications des composites.....</i>	8
<i>I.2. Les polymères conducteurs électroniques (PCE).....</i>	10
<i>I.2.1. Introduction/historique.....</i>	10
<i>I.2.2. Processus de dopage/dédopage et nature des porteurs de charges.....</i>	11
<i>I.2.3. Synthèse des polymères conducteurs.....</i>	12
<i>I.2.4. Le polypyrrole.....</i>	13
<i>I.2.5. Applications des films conducteurs.....</i>	17
<i>I.3. Oxyde de cérium.....</i>	19
<i>I.3.1. Cérium, oxydes de cérium et modes d'élaborations.....</i>	19
<i>I.3.2. Propriétés de CeO<sub>2</sub>.....</i>	21
<i>I.3.3. Domaines d'applications de la Céline.....</i>	24
<i>I.4. Corrosion métallique .....</i>	28
<i>I.4.1. Aspect thermodynamique de la corrosion .....</i>	29
<i>I.4.2. Aspect cinétique.....</i>	30
<i>I.4.3. Types de corrosion.....</i>	33
<i>I.4.4. Méthodes de protection contre la corrosion.....</i>	34
<i>Références du chapitre I.....</i>	37

## *Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoire*

<i>II.1. Techniques expérimentales.....</i>	45
<i>II.1.1. DRX.....</i>	45
<i>II.1.2. Mesures BET.....</i>	47
<i>II.1.3. MEB.....</i>	48
<i>II.1.4. MET.....</i>	49

<i>II.1.5. AFM.....</i>	50
<i>II.1.6. Raman.....</i>	52
<i>II.1.7. UV. Visible.....</i>	53
<i>II.1.8. Zétamétrie.....</i>	54
<i>II.1.9. Electrode spécifique aux DS<sup>-</sup>.....</i>	55
<i>II.1.10. XPS.....</i>	57
<i>II.1.11. Méthodes électrochimiques.....</i>	59
<i>II.2. Procédures et modes opératoires.....</i>	63

### *Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules de CeO<sub>2</sub>*

<i>III.1. Synthèse des NPs.....</i>	69
<i>III.2. Résultats et discussions.....</i>	72
<i>III.2.1. Effet du solvant.....</i>	73
<i>III.2.2. Effet de calcination.....</i>	81
<i>III.3. Choix des conditions optimales.....</i>	88
<i>III.4. Détermination du PIE.....</i>	88
<i>Références du chapitre III.....</i>	93

### *Chapitre IV : Electrodéposition et caractérisations des films composites PPy/CeO<sub>2</sub>*

<i>IV.1. Conditions opératoires générales de synthèse.....</i>	96
<i>IV.2. Synthèses et caractérisations des films composites de différentes épaisseurs</i>	97
<i>IV.3. Synthèses des films composites de différents teneurs en oxyde.....</i>	114
<i>IV.4. Synthèses des films composites à différents pH.....</i>	119
<i>IV.5. Synthèses des films composites en présence du SDS.....</i>	124
<i>IV.6. Synthèses des films composites en mode potentiodynamique.....</i>	131
<i>Références du chapitre IV .....</i>	137

### *Chapitre V : Stabilité et réactivité des solutions colloïdales de synthèse*

<i>V.1. Etude de réactivité en absence du pyrrole.....</i>	142
<i>V.1.1. Etude par UV-Visible.....</i>	143

<i>V.1.2. Etude par électrode spécifique au DS<sup>-</sup>.....</i>	153
<i>V.2. Etude de réactivité en présence du pyrrole.....</i>	162
<i>V.2.1. Synthèse du PPy et ses composites par voie chimique.....</i>	162
<i>V.2.2. Caractérisation du matériau composite.....</i>	164
<i>Références du chapitre V.....</i>	183

## *Chapitre VI : Application : Protection du fer contre la corrosion*

<i>VI.1. Electrodéposition du PPy sur substrat oxydables (Fer).....</i>	189
<i>VI.2. Comportement du fer dans un milieu PTO.....</i>	191
<i>VI.3. Synthèse et caractérisation de films PPy/Fe en milieu PTO.....</i>	197
<i>VI.4. Application à la protection du fer contre la corrosion.....</i>	203
<i>VI.5. Synthèse et caractérisation de films PPy/Fe en milieu SDS.....</i>	214
<i>VI.5.1. Comportement du fer dans un milieu SDS .....</i>	214
<i>VI.5.2. Electrodéposition et caractérisation de films (PPy/Oxalate/DS<sup>-</sup>).....</i>	215
<i>VI.5.3. Electrodéposition et caractérisation de films à deux couches.....</i>	220
<i>VI.5.4. Electrodéposition et caractérisation de films à trois couches.....</i>	227
<i>VI.6. Etude par ac-électrogravimétrie des phénomènes d'échanges d'ions au sein de films composites PPy/SDS-CeO<sub>2</sub> dans un milieu NaCl 3%.....</i>	231
<i>Références du chapitre VI .....</i>	250
<i>Conclusion générale.....</i>	255

---

*INTRODUCTION GENERALE*

---

## *Introduction générale*

Depuis leur découverte dans les années 70, les polymères conducteurs électroniques (PCEs) constituent une famille fascinante de matériaux tant par leur comportement, électronique, électrochimique, électrochrome ou encore mécano-électrochimique, que par leurs très nombreux domaines d'applications, comme notamment la protection contre la corrosion, les capteurs, l'électrocatalyse, les muscles artificiels, ou encore les affichages électrochromes.

Les matériaux composites à base de films de polymères conducteurs électroniques (Ex: polypyrrole (PPy)) font actuellement eux-aussi l'objet d'un nombre croissant d'études en vue de leur application notamment dans les domaines de l'électrocatalyse, des capteurs à gaz, des biocapteurs ou encore de la protection contre de la corrosion, que nous avons choisie comme objectif dans ce travail.

En effet, la recherche de nouveaux matériaux efficaces dans la lutte contre la corrosion constitue un enjeu capital tant sur le plan académique qu'appliqué, et ce en raison des dégâts économiques importants engendrés par la corrosion. Actuellement, la recherche est orientée vers la substitution des méthodes conventionnelles, comme notamment les procédés de chromatisation et de phosphatation, néfastes pour l'environnement et la santé, ou encore les techniques d'application de revêtements (peinture et vernis) qui nécessitent plusieurs étapes. Les meilleures solutions sont bien sûr celles qui permettent un très bon compromis entre une meilleure efficacité protectrice et un coût total faible.

Avec l'avènement des PCEs, notamment en raison de leurs propriétés électrochimiques spécifiques, des avancées considérables ont vu le jour dans le domaine de la protection contre la corrosion des métaux par ces PCEs, et particulièrement par le polypyrrole. En effet, les travaux pionniers de Mengoli [1] et DeBerry [2] ont lancé une dynamique importante dans la communauté scientifique afin d'explorer et de mieux comprendre les aspects fondamentaux des mécanismes mis en jeu.

Ces matériaux présentent de surcroît l'avantage de pouvoir être fonctionnalisés, notamment par dopage par des ions (piégeage d'anions et/ou de cations dans le polymère), par greffage covalent de groupements chimiques fonctionnels sur les monomères, ou encore par insertion d'objets nanométriques (nanotubes de carbones, nanoparticules, entités biologiquement actives). Ces différentes stratégies de fonctionnalisation étendent considérablement l'intérêt porté aux PCEs et ouvrent davantage encore leurs domaines d'applications.

De ce fait, les matériaux composites résultant de l'insertion de nano-objets dans des polymères conducteurs présentent souvent des propriétés améliorées ou nouvelles (qui ne sont pas observées pour les constituants considérés individuellement). Un autre intérêt de la fonctionnalisation des PCEs par insertion réside dans la stabilisation des nano-constituants par immobilisation dans une matrice polymère inerte dont les propriétés mécaniques, électriques ou encore optiques peuvent en conséquence se trouver améliorées. De nombreuses études publiées dans la littérature sont par exemple consacrées à l'incorporation de nanoparticules métalliques dans une matrice de polymère conducteur électronique. Evidemment, l'identité chimique de l'agent fonctionnalisant conditionne la plupart des propriétés du matériau composite obtenu et prédétermine ainsi la nature et le nombre de ses applications. En revanche, la littérature scientifique relate aujourd'hui encore assez peu de travaux portant sur l'élaboration et les applications de PCEs fonctionnalisées par insertion de nanoparticules d'oxydes malgré les résultats prometteurs des premières tentatives.

On se propose, dans le cadre de cette thèse, dans un premier temps, d'élaborer des films fins de matériaux composites à base de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de cérium par voie électrochimique sur divers types de matériaux d'électrodes (métaux nobles ou de transition). Il faut noter que l'implication de  $\text{CeO}_2$  dans une telle démarche reste originale à ce jour, si l'on en croît la rareté de la littérature portant sur ce projet. Ce dernier repose sur l'idée de combiner du PPy et des particules d'oxyde de fer développée et rapportée dans la littérature par Garcia *et al.* [3] en vue de produire des revêtements anti-corrosion. Ce composite élaboré à partir d'une solution colloïdale contenant des nanoparticules d'oxyde de fer et du pyrrole a en effet démontré une bonne efficacité pour la protection du fer contre la corrosion, grâce notamment à l'exploitation des conditions optimisées dans le travail de Nguyen Thi Le. H [4] qui a exploré l'effet de l'anion dopant (oxalate ou dodécyl sulfate, ce dernier étant beaucoup plus volumineux que le précédent) sur l'efficacité protectrice de films de polypyrrole électrodéposés sur le fer vis-à-vis d'attaques corrosives par un milieu aqueux NaCl à 3% en masse, simulant l'eau de mer.

Le travail développé dans le cadre de cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte et il s'articule autour de six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique présentant d'une part les composants polypyrrole et oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) du matériau composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$

développé dans ce travail, ainsi que quelques rappels liés à la corrosion du fer et à son inhibition.

Dans le second chapitre, nous exposerons de brèves descriptions des différentes techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans ce travail, ainsi que l'appareillage et les modes opératoires adoptés.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation par différentes techniques des nanoparticules d'oxyde de cérium. Nous relaterons notamment dans cette partie l'effet de certains paramètres (solvant et calcination) sur la taille des nanoparticules.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration proprement dite du composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> par voie électrochimique. Plusieurs paramètres y ont été explorés et la faisabilité de la synthèse de ce matériau composite sous une forme électroactive a été démontrée.

L'étude de la solution électrolytique colloïdale d'électrosynthèse contenant un tensioactif (dodécyl-sulfate de sodium) en l'absence et en présence du monomère a fait l'objet du cinquième chapitre. A cette occasion, la synthèse chimique, observée de façon inopinée, du composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> ayant une structure cœur/coquille a été également décrite dans ce chapitre.

En dernier, le chapitre six est dédié à l'application du composite comme film protecteur contre la corrosion du fer dans un milieu aqueux NaCl à 3% en masse. Plusieurs paramètres et aspects ont été étudiés, dont notamment la composition et la disposition des couches ainsi que les échanges ioniques au niveau de l'interface film composite/électrolyte qui ont fait l'objet d'une exploration par une méthode originale, à savoir l'ac-électrogravimétrie.

Enfin, après une synthèse des résultats essentiels obtenus, quelques perspectives de recherches futures seront proposées dans la partie conclusion et perspectives de ce manuscrit

**Références**

- [1] G. Mengoli, M. Munari, P. Bianco, M.M. Musiani, *J.Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4247
- [2] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022
- [3] H. Nguyen Thi Le, *Thèse de doctorat, Univ.Pierre et Marie.Curie (France) Décembre 2002*
- [4] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, and C. Deslouis, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (12) (2002) B560

---

*CHAPITRE I*

*REVUE BIBLIOGRAPHIQUE*

---

## ***Introduction***

Le travail que nous abordons dans cette thèse réunit un ensemble très varié de domaines scientifiques. Nous exposerons, en premier lieu quelques notions de base sur les matériaux composites. Comme ce travail se focalise sur des matériaux composites à base d'un polymère conducteur (le polypyrrole) et de nanoparticules de CeO<sub>2</sub>, nous tenterons de donner quelques éléments bibliographiques concernant ces deux constituants. Nous terminerons ce chapitre bibliographique par une introduction à la corrosion ainsi qu'à la protection des matériaux métalliques contre la corrosion puisqu'il s'agit là de l'application envisagée dans ce travail.

### ***I.1. Matériaux composites à base de polymères conducteurs***

#### ***I.1.1 Définition, exemples de composites PCE/espèces actives et modes de synthèse***

Un matériau composite est l'association d'au moins deux composantes de structures et de natures différentes, se complétant pour aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément. Il est constitué généralement d'une ou plusieurs phases discontinues appelées « renfort » dispersées dans une phase continue qui représente la matrice. Les composites sont utilisés depuis des millénaires, et les briques à base d'argile et de paille en sont un exemple des plus anciens.

Conçus pour répondre essentiellement aux besoins de plus en plus poussés de l'industrie, les matériaux composites trouvent leurs applications dans plusieurs secteurs, à savoir l'électricité et l'électronique, le bâtiment et les travaux publics, les transports : routiers, ferroviaires, aériens, maritimes et spatiaux, ou encore le sport et les loisirs.

Dans cette définition classique, la matrice peut être organique, électriquement isolante (résine ou polymère thermoplastique, thermodurcissable, élastomère) ou inorganique (métallique, céramique), et le renfort est incorporé afin d'améliorer les propriétés, particulièrement mécaniques (résistance aux contraintes et tractions, légèreté, rigidité...) ou électriques. Les renforts peuvent être des polyesters, des aramides, des minéraux (verre, carbone, bore), des métaux, des végétaux (coton, bois, papier, jute...).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une nouvelle génération de composites basée sur une matrice hôte, poreuse en polymère conducteur électronique (PCE), dans laquelle est incorporée une nouvelle phase de dimensions micro ou nanométriques) constituée de particules métalliques, oxyde métalliques, espèces biologiquement actives (enzymes)...

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, le polypyrrole (PPy) attire beaucoup l'attention des chercheurs en raison de la facilité et de la flexibilité de sa synthèse (chimique ou électrochimique), de sa facilité de fonctionnalisation (dopage par différents anions ou modification du monomère par exemple), de sa conductivité mixte (ionique et électronique) élevée, de ses propriétés catalytiques et mécaniques intéressantes, et de sa grande stabilité sous divers environnements. Cependant, et afin d'améliorer certaines de ses propriétés et d'étendre ses domaines d'applications, de nombreuses espèces ont été introduites au sein de cette matrice poreuse.

Le PPy peut être modifié de différentes manières pour obtenir un matériau aux fonctions spécifiques. Juttner *et al.* [1] exposent certains procédés, comme notamment l'utilisation d'un dérivé du monomère produit par adjonction d'un groupement fonctionnel, la modification du contre-ion incorporé durant l'électropolymérisation, ou l'introduction de micro- ou de nanoparticules de métaux nobles ou d'oxydes métalliques aux propriétés catalytiques reconnues.

La modification du PPy par des particules métalliques catalytiques nobles peut être menée par des techniques diverses. Nous exposons ci-dessous quelques procédés électrochimiques d'élaboration de matériaux composites sous forme de films (couches).

- Les couches composées de particules métalliques incrustées dans une matrice de PPy sont formées par un processus en deux étapes : électropolymérisation de Py suivi d'un dépôt électrochimique du métal à partir d'une solution contenant ses propres ions. Le dépôt électrolytique du métal par cette méthode mène à la formation de cristallites métalliques sur la surface du film de PPy, tandis que la quantité du métal tend vers zéro à l'intérieur de film. En utilisant cette technique, les composites PPy/Pd [2,3], PPy/Pt [4,5], PPy/alliages de Pt [6], PPy/Ag [7] ont été synthétisés.

- Insertion des particules colloïdales métalliques au cours de l'électropolymérisation du monomère. Pour ce faire, une solution de particules métalliques nanodispersées est préparée séparément par une méthode chimique appropriée de réduction. À cette solution, le monomère est ajouté. Le PPy et les particules métalliques sont électrodéposés simultanément. Par ce procédé, le composite PPy/Pt par exemple a été préparé par Bose *et al.*[8] et Del Valle *et al.*[9].

- Electropolymérisation du *PPy* en présence d'un anion approprié du complexe métallique comme contre ion, puis réduction électrochimique de l'anion-complexe métallique. Ainsi sont préparés plusieurs composites tels que *PPy/PtClO<sub>4</sub><sup>2-</sup>* [10], *PPy/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>* [11], *PPy/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>* [12].

- L'électrodépôt du *PPy* et des nanoparticules de métal se déroule simultanément à partir d'une solution contenant le monomère, le sel métallique comme source d'ions, un sel neutre comme électrolyte support et une faible quantité d'additifs appropriés afin de stabiliser le complexe métallique. Ce procédé a été rapporté et employé pour synthétiser les nanocomposites *PPy/Au* [13], *PPy/Ni* [14], *PPy/Fe* [15], *PPy/Co* [16]

Concernant les composites contenant une distribution de particules micro- ou nanométriques d'oxydes, l'incorporation se fait généralement à partir de solutions colloïdales contenant le monomère et des quantités appropriées de cet oxyde. Durant l'électrodépôt, les particules d'oxyde s'insèrent au sein du film sous l'effet de forces électrostatiques (ou magnétiques dans certains cas). La quantité d'oxyde incorporée varie d'un oxyde à l'autre et selon les conditions de synthèse [17,18] et augmente vraisemblablement lorsque la solution colloïdale est agitée à des vitesses d'agitation croissantes. Des travaux ont élucidé l'effet de l'agitation sur la quantité de *TiO<sub>2</sub>* incorporé dans la matrice de *PPy*. Le taux de *TiO<sub>2</sub>* atteint jusqu'à 6.5% [19] et 17% en masse [20] sous l'effet d'une forte convection.

Pour des applications bien déterminées, des composites monocouches de *PPy* contenant des oxydes différents, tels que *PPy/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* [17,18,21] *PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [17], *PPy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [22], *PPy/TiO<sub>2</sub>* [23-25], *PPy/MnO<sub>2</sub>* [26], *PPy/RuO<sub>x</sub>* [27] ont été élaborés.

Par ailleurs, des films composites de type 'sandwich' (*PPy//PPy/oxyde//PPy*) sont obtenus par une méthode d'électrodépôt séquentielle. Dans ce contexte, deux bains électrolytiques A et B sont utilisés. D'abord, une première couche est réalisée dans le bain A contenant le monomère et le contre-ion, puis une deuxième dans le bain B similaire au bain A, mais contenant une quantité appropriée d'oxyde. La troisième couche est déposée dans le bain A afin de confiner les particules d'oxyde dans la couche intermédiaire. A l'aide de ce procédé, plusieurs composites de type sandwich ont été synthétisés. Parmi ces travaux, nous pouvons citer ceux contenant des oxydes mixtes de type pérovskite et spinelle *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* [28,29], *Cu<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>* [30,31], *Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>* [32,33], *La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>* [34], *LaNiO<sub>3</sub>* [35], *La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>* [36].

Outre la voie électrochimique, les composites (*PPy/Oxyde*) ont été aussi synthétisés par voie chimique. Ce qui aboutit, généralement, à des poudres où la morphologie est de type *core/shell*. Les composites *PPy/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* [37,38], *PPy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* [39], *PPy/CuO* [40], *PPy/CeO<sub>2</sub>* [41] sont quelques exemples de cette classe.

### ***1.1.2. Applications des composites***

- ***Revêtements anticorrosion*** : les composites à base de polymères conducteurs sont considérés actuellement comme revêtements potentiels dans la protection contre la corrosion des métaux. Ils peuvent en effet se substituer aux procédés conventionnels de phosphatation et de chromatisation qui présentent une forte toxicité vis-à-vis de la santé et de l'environnement. En effet, il a été rapporté que l'incorporation de particules telles que *TiO<sub>2</sub>* [42-45], *ZrO<sub>2</sub>* [43], *WO<sub>3</sub>* [46], *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* [17,18], *MnO<sub>2</sub>* [47], *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [22], *Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>* [48], *Cu* [49], *Pt* [50], *P* [51]... dans une matrice de *PPy*, améliore considérablement la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques des métaux tels que le fer, l'acier, l'aluminium et ses alliages, le zinc.... Le mécanisme de protection repose sur le maintien de l'état passif du substrat via une protection anodique procurée par le *PPy*.

- ***Electrocatalyse (réaction de réduction d'oxygène RRO)*** : l'introduction d'espèces présentant une activité catalytique vis-à-vis d'une réaction spécifique au sein d'une matrice de polymère qui constitue un support et de surcroît conducteur représente une idée fascinante dans le domaine de l'électrocatalyse, surtout qu'ils peuvent réellement remplacer les métaux nobles (*Pt*, *Au*, *Pd*...) utilisés dans ce domaine. La réaction de réduction de l'oxygène (*RRO*) considérée comme une réaction importante dans l'électrocatalyse (industrielle et environnementale) présente un grand intérêt pour la communauté scientifique. En effet, plusieurs variétés de composites à base de *PPy* et de nanoparticules d'oxyde mixte de métaux de transition (de type spinelle et pérovskite) [28-36] ont fait l'objet de recherches dans le domaine de la *RRO*. Dans ce même contexte, d'autres composites (*PPy/MnO<sub>2</sub>* [26], *PPy/Co* [52], *PPy/Pt* [8]) ont été étudiés. Les résultats rapportés sont très intéressants.

Le composite *PPy/Pt* ou *PPy/Ir* a été aussi utilisé dans la réaction d'évolution de l'hydrogène [53].

- **Capteurs** : les capteurs et détecteurs (biocapteurs) très connus dans le domaine de l'environnement, de la médecine et de la biologie constituent un autre domaine qui s'avère très intéressant pour l'application des composites à base de polymères conducteurs. Les nanocomposites  $PPy/Fe_3O_4$  synthétisées en émulsion dans une solution possèdent une grande sensibilité aux gaz ( $O_2$ ,  $N_2$  et  $CO_2$ ) [54], cependant, les nanocomposites  $PPy/Fe_2O_3$  synthétisées par voie sol-gel ont la spécificité de détecter les gaz ( $CO_2$ ,  $N_2$  et  $CH_4$ ) [55].

Pour détecter des gaz et l'humidité, plusieurs autres composites à base de polyaniline et oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) qui détecte l'acétone et l'éthanol [56], et oxyde de tungstène ( $WO_3$ ) [57].

D'autres composites sont utilisées dans le domaine biologique tels que le composites polyaniline/nanotube de carbone comme détecteur de cholestérol [59],  $PPy/Ag$  pour la détection de  $H_2O_2$  [60], et ( $PP/Au$ ) pour la détection de l'ADN [61] ont également été développés.

- **Supercapacités** : ce sont des dispositifs de stockage d'énergie ayant de fortes puissances comprises entre celles des batteries et des condensateurs. Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un condensateur à la différence que le stockage d'énergie s'effectue par accumulation des ions à l'interface matière active/électrolyte. Le matériau d'électrode le plus répandu actuellement est le charbon actif qui possède une très grande surface spécifique. Pour améliorer les performances des matériaux d'électrode, des composites à base de PCE ont été explorés. La majeure partie des composites est basée sur une matrice de  $PPy$  dans laquelle sont insérés des nanotubes de carbone (MWCNTs ou SWCNTs) [62-64]. A titre d'exemple, Jurewicz [63] rapporte qu'une capacité maximale de  $163 F.g^{-1}$  est obtenue pour les MWCNTs préparés à  $600^\circ C$  et modifiés avec une couche de 5 nm de  $PPy$ , tandis qu'elle n'est que de  $50 F.g^{-1}$  pour les MWCNTs seul. D'autres composites ont été rapportés, à savoir : ( $PPy/Ru$  et  $RuO_x$ ) [27],  $PPy/Fe_2O_3$  [65],  $PPy/mica$  conductrice [66],  $PPy/Pani$  [67],  $PPy/NiO$  [68]

- **Anodes à base de  $PPy$** : plusieurs études récentes montrent que des anodes préparées à base de  $PPy$  sont utilisées dans les piles à combustibles utilisant l'oxydation directe d'alcool (DAFCs). Des composites  $PPy/MWCNTs$  de carbone décorés de particules de  $Pt$  montrent une stabilité catalytique élevée vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthanol (ROM) [69]. Hammache et al [70] ont démontré que l'activité catalytique vis-à-vis de la ROM du composite  $PPy/microparticules d'or$  est plus élevée que l'activité d'une électrode d'or

massif. Le composite de *PPy* contenant du *Pd* présente une électroactivité catalytique satisfaisante vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'acide formique [71].

- **Cellules solaires :** l'application de composites (*PCE/espèces actives*) dans le domaine des cellules solaires est relativement récente à en croire le peu de travaux rapportés dans ce domaine. Parmi les travaux que nous avons consultés, citons celui de Madani et *al* [72] qui ont étudié le composite (*PPy/CdS*) ainsi que Zhang et *al* [73] pour le du composite (*PPy/nanotubes de TiO<sub>2</sub>*). Il a été montré que ces matériaux présentent une stabilité électrochimique et génèrent une bonne réponse en *photocourant*, deux caractéristiques importantes pour une cellule solaire.

## ***I.2. Les Polymères conducteurs électroniques (PCE)***

### ***I.2.1 Introduction/Historique***

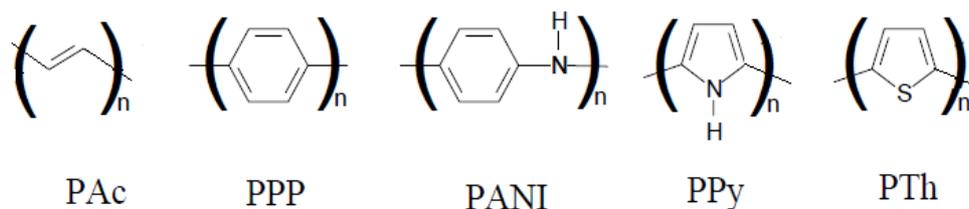
*"Manque de rigueur scientifique, une dose de hasard et beaucoup de chance ! Il n'y a pas de quoi pavoiser." Hideki Shirakawa aime à rappeler d'un air penaud mais amusé les circonstances navrantes de la découverte accidentelle du polyacétylène en film : C'était aux environs de 1967 à l'université de Tsukuba : un thésard sous sa tutelle procède à une banale expérience de polymérisation de l'acétylène. Echec total ! Par acquis de conscience, le professeur Shirakawa inspecte prudemment le dispositif. Le barreau du mélangeur magnétique dans le flacon est inerte. Aucune trace du précipité noirâtre normalement attendu, mais un vague film grisâtre et plutôt répugnant qui semble collé sur la paroi. Voilà donc que le polyacétylène pourtant réputé insoluble se transforme en film ! L'explication viendra plus tard : le doctorant avait confondu "mmol" avec "mol" et a multiplié par 1000 la dose de catalyseur. Shirakawa quitte d'emblée ses études structurales pour cuisiner son polyacétylène sans analyser vraiment sa conductivité. Ce n'est qu'en 1976, à l'université de Pennsylvanie que Shirakawa et ses acolytes américains vont doper avec succès le film de polyacétylène et montrer que le plastique aussi peut conduire l'électricité !!!*



*Dans : Cours Master Chimie 1<sup>ère</sup> année – Option Polymères – Université de Cergy-Pontoise*

Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques constituent une classe fascinante de matériaux tant par leur comportement et leurs propriétés que par leurs nombreux domaines d'application. C'est en 1977 que les chercheurs A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [74] ont suggéré pour la première fois la notion de polymère conducteur en constatant que le polyacétylène dopé à l'iode passait d'un état isolant à un état conducteur en manifestant une conductivité comparable à celle des métaux (environ  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Rappelons que les travaux de ces trois pionniers ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000. La recherche s'est ensuite orientée vers d'autres polymères  $\pi$ -conjugués et les

polyhétérocycliques tels le polyparaphénylène (PPP) [75], le polythiophène (PTh) [76], le polypyrrole (PPy) [77], la polyaniline (PANI) [78] et leurs dérivés substitués. La propriété la plus importante pour ces PCE réside dans leur capacité à commuter entre un état conducteur ( $1-100 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et un état isolant ( $10^{-6}-10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ) lorsqu'ils sont successivement oxydés et réduits.



**Figure I-1** : Principaux polymères conducteurs à systèmes  $\pi$ -conjugué et hétérocycles

Ces matériaux présentent de surcroît l'avantage de pouvoir être fonctionnalisés, notamment par différents ions, par greffage covalent de groupements chimiques fonctionnels ou encore par l'incorporation d'objets nanométriques. Ces différents procédés étendent considérablement l'intérêt porté aux PCE et ouvrent davantage encore leurs domaines d'applications.

### ***1.2.2. Processus de dopage/dédopage et nature des porteurs de charges***

Les polymères conducteurs présentent une structure électronique délocalisée tout au long d'un squelette conjugué. L'alternance des liaisons simples et doubles permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé (super-orbitale) responsable de la conduction électronique.

A l'instar des semi-conducteurs, les PCE doivent être dopés pour parvenir à des valeurs de conductivité assez élevées. Le dopage s'effectue par insertion/expulsion d'ions au cours de la réaction d'oxydation ou de réduction générant une charge électrique sur les chaînes polymériques qui doit être compensée par un contre-ion. Aussi, par analogie avec les semi-conducteurs, on distingue deux types de PCE : les polymères dopés n (par un cation) et ceux dopés p (par un anion). La conductivité de ce dernier type de polymères augmente en fonction du niveau de dopage ; Par conséquent, le polymère passe d'un état neutre à un état conducteur par dopage et de ce dernier à l'état neutre par dédopage selon un processus réversible.

Les PCE diffèrent des conducteurs métalliques et des semi-conducteurs par la nature des porteurs de charges qui ne sont plus des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de valence ou de conduction.

En effet, ce sont des défauts chargés associés à une déformation locale de la chaîne polymère, résultant d'un état énergétique favorable. Les défauts prévus par les calculs de Brédas [79-81] sont :

- les polarons : défauts chargés ayant une charge et un spin (radicaux-cations)
- les bipolarons : défauts doublement chargés, au spin nul (dications).

Les porteurs de charges peuvent se déplacer d'un état délocalisé à l'autre par effet tunnel et le transport de charges s'effectue par un mécanisme de 'hopping' aléatoire des porteurs de charges entre les états délocalisés des centres adjacents des chaînes de polymères.

### *1.2.3. Synthèse des polymères conducteurs*

Les deux méthodes les plus employées pour synthétiser les polymères conducteurs sont la méthode chimique et la méthode électrochimique. Néanmoins, il existe une troisième méthode, rarement utilisée, développée par Diaz *et al.* [82] et basée sur l'utilisation d'un plasma.

#### • Synthèse chimique

Elle consiste à faire réagir le monomère avec un agent oxydant (initiateur) tel que  $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $HCl$ , ou  $(NH_4)_2S_2O_8$ . La réaction peut avoir lieu dans des milieux de nature différente (aqueux ou organique). Le principal avantage de la voie chimique est l'obtention de grandes quantités de poudres de polymères à faible coût de revient (rendement assez élevé). Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients parmi lesquels nous pouvons citer l'utilisation fréquente de solvants organiques toxiques, l'emploi dans certains cas de catalyseurs [83], le degré de réticulation élevé et par conséquent un nombre important de défauts, ce qui réduit considérablement la conductivité du produit final, la présence de résidus réactionnels qui font que la récupération des poudres doit passer par plusieurs étapes de lavage et de filtration.

#### • Synthèse électrochimique

L'électrodépôt permet de générer directement un film adhérent de polymère sur une électrode (substrat) à partir d'une solution ne contenant que le monomère et un sel de fond. Le processus est rapide, simple et propre. La nature de l'électrode peut varier (Au, Pt, Ag, Fe, Cu, Zn, Al, carbone vitreux,  $SnO_2$ , ITO...), ce qui a engendré un champ d'application très vaste. Parmi les avantages de ce procédé, nous pouvons citer le contrôle de la vitesse et de l'épaisseur du dépôt, le contrôle de l'état et du niveau de dopage, une meilleure conductivité,

et l'absence de catalyseurs. La synthèse peut être menée en mode galvanostatique (courant constant), potentiostatique (potentiel constant) ou potentiodynamique (à balayage de potentiel). La méthode galvanostatique permet d'obtenir les films homogènes en contrôlant la vitesse de dépôt via le courant imposé. Le film électrogénéré par une méthode potentiostatique permet d'éviter les effets de suroxydation en contrôlant le potentiel imposé. L'activité du film formé par la méthode potentiodynamique est suivie pendant le balayage.

Nombreux sont les paramètres qui influencent la structure et les propriétés physico-chimiques du film obtenu. A ce titre, nous pouvons évoquer la nature du substrat, l'électrolyte (anion-dopant), la concentration du monomère, le pH et la température, le courant ou le potentiel imposé. Par conséquent, il faudra bien choisir les conditions adéquates pour atteindre les caractéristiques espérées.

#### ***1.2.4. Le polypyrrole***

Le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson [84] en 1857, tandis que sa formule exacte n'a été élucidée qu'en 1870 par Bayer et Emmerling. La formule chimique du pyrrole est  $C_4H_5N$ , et sa masse molaire est  $67,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En 1916, Angeli et Alessandri [85] ont réalisé pour la première fois la polymérisation par oxydation chimique du pyrrole en présence de peroxyde d'hydrogène. Le polypyrrole est obtenu sous forme de poudre noire, peu conductrice et amorphe. Par voie électrochimique, la polymérisation sur le platine du pyrrole dans l'acide sulfurique a été rapportée pour la première fois par Dall'Olio [86] en 1968. Diaz et Kanazawa [87,88] ont décrit en 1979 la polymérisation électrochimique du pyrrole sur une électrode de platine dans l'acétonitrile.

Grace à la bonne solubilité du pyrrole dans bon nombre de solvants, la synthèse du polypyrrole peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique en milieu aqueux [89,90], en milieux organique [91] ou encore en milieu liquide ionique [92].

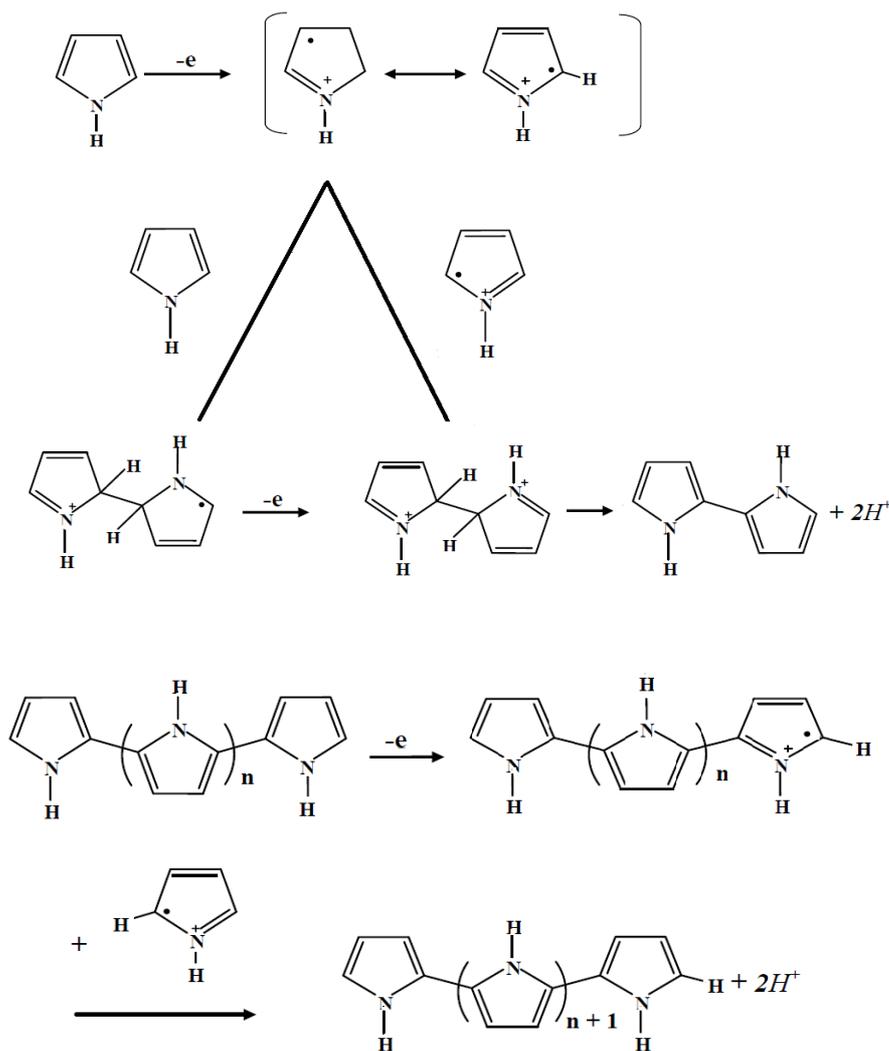
##### ***1.2.4.1. Mécanisme de synthèse du polypyrrole***

Plusieurs mécanismes ont été établis dans la littérature. Cependant, celui proposé par Diaz *et al.* [93] constitue le modèle le plus couramment cité et admis par la communauté scientifique :

Dans la première étape, le monomère pyrrole est oxydé pour former un radical cation. Le couplage des radicaux cations est suivi de la déprotonation du dimère, ce qui permet sa ré-aromatisation. A son tour, le dimère qui s'oxyde plus facilement que le monomère donne une forme radicalaire et subit un nouveau couplage.

Le système aromatique est régénéré constamment par la perte de deux protons. Ainsi de suite, le processus continue jusqu'à la formation de chaînes polymériques de haut poids moléculaire. La chaîne polymérique porte en effet une charge positive toutes les 3-4 unités, charge qui est compensée par un anion.

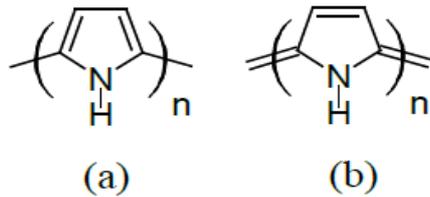
Le mécanisme proposé par Diaz est présenté dans la figure suivante :



**Figure I-2 :** Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole [93].

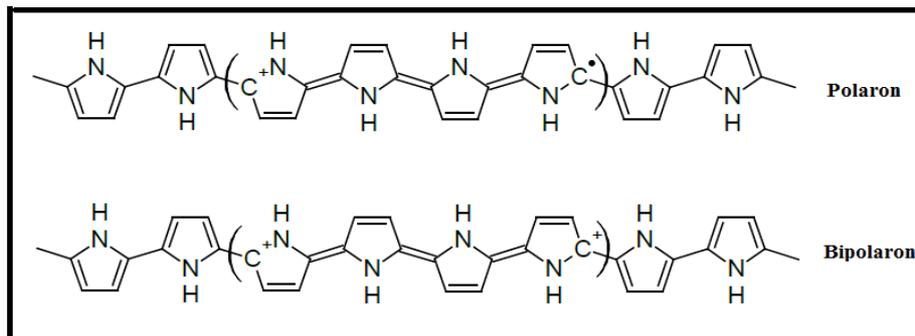
#### 1.2.4.2. Propriétés électriques du polypyrrole

Les propriétés électriques des PCE représentent la caractéristique la plus exploitée dans les différents domaines d'application. Le polypyrrole n'est pas conducteur lorsqu'il est à l'état neutre ou sous sa forme réduite, puisque seule la forme oxydée est conductrice. Ce polymère possède deux formes de résonance, une forme aromatique et une forme quinoïdique.



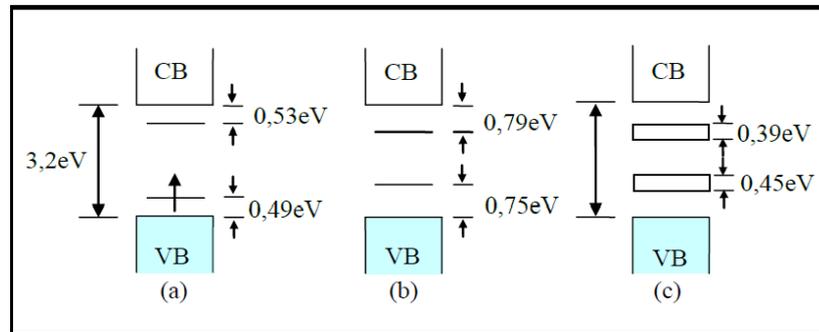
**Figure I-3:** Structures du polypyrrole :  
(a) aromatique (b) quinoïdique

Lors de l'oxydation du pyrrole, un radical cation se forme. L'électron et la charge doivent se déplacer au sein d'une structure quinoïdique sur 4 unités de monomères appelés polaron. Cette structure est moins stable que la structure aromatique mais possède une affinité électronique élevée. C'est pour cette raison que lors du dopage, la structure géométrique autour des charges est sous cette forme. Deux électrons libres du polaron peuvent se combiner pour former un dication-bipolaron (Figure I-4). Brédas *et al.*[94] ont montré que lors du processus de dopage, un bipolaron peut aussi être créé par la perte d'un second électron.



**Figure I-4:** Structures polaronique et bipolaronique du polypyrrole

La formation des polarons et bipolarons crée de nouveaux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite [95]. Dans le cas du polaron, sur les deux niveaux d'énergie, l'électron célibataire occupe le niveau le plus bas, le plus haut étant vide. La formation du bipolaron approche ces deux niveaux d'énergie. Lorsque le taux de dopage devient important, i.e. pour un nombre de bipolarons élevé, il y aura des interactions entre les états bipolaroniques créant ainsi deux bandes d'énergie. La Figure I-5 représente l'évolution de la structure des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du taux de dopage.



**Figure I-5:** Evolution des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du taux de dopage : (a) polaron (dopage faible), (b) bipolaron (dopage moyen), (c) bandes bipolaroniques (dopage élevé)

#### I.2.4.3. Influence de certains paramètres de dépôt

La structure et les propriétés physico-chimiques du polypyrrole sont influencées par plusieurs paramètres de dépôt :

- **Substrat** : l'adhérence du film dépend fortement de la nature du substrat. Comme les films sont produits par oxydation, il est très important que l'électrode ne soit pas oxydée en même temps que le monomère. Des films aux bonnes propriétés sont obtenus sur les métaux nobles (Au, Pt...) et les substrats inertes (carbone vitreux, ITO...). Sur des substrats oxydables (Fe, Al, Zn...), l'électrodépôt s'avère délicat en raison de la compétition des deux réactions d'oxydation, celle du monomère et celle du métal. Le choix du bain électrolytique, le prétraitement des surfaces métalliques, le pH, sont autant de paramètres à contrôler afin de produire des films adhérents aux propriétés recherchées.

- **Rôle de l'anion dopant** : l'effet de l'anion dopant (sa taille, sa charge et sa concentration) sur la structure (morphologie) et les propriétés électrochimiques des PCEs a été démontré puisqu'ils pénètrent dans la matrice polymère durant la synthèse [96-99]. Les gros anions orientent les chaînes de PPy, ce qui conduit à la formation de films plus lisses. La conductivité est souvent liée à l'acidité de l'anion dopant. Plus l'anion est acide, plus la conductivité augmente [100]. La basicité de l'anion dopant conduit à la diminution de la conductivité du film formé [101]. D'autre part, il a été rapporté que la nature de l'anion dopant agit sur la morphologie et la structure du PPy formé [102-105]. Patois *et al.* [106] ont obtenu des films de morphologie globulaire dans des milieux contenant les anions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,

$\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TsO}^-$  et naphthalène sulfonate ( $\text{NS}^-$ ). La taille des globules diffère d'un anion à l'autre. Pour les gros anions ( $\text{TsO}^-$  et  $\text{NS}^-$ ), les films sont moins poreux et plus homogènes, tandis que dans le cas des films dopés aux autres anions cités, la taille des pores est plus importante. Dans une étude comparative, Kowalski *et al.* [107] ont observé une morphologie globulaire de type chou-fleur pour les films dopés aux gros anions. La taille des globules varie entre 2 à 10  $\mu\text{m}$  pour le PPy dopé au NDS et AnqDS. Leur taille diminue à environ 0.5  $\mu\text{m}$  pour le film dopé au DHNS. Pour le film dopé au DoS, des formes d'aiguilles ayant des orientations irrégulières ont été observées sur la surface des globules.

La morphologie du film et la nature de l'anion dopant interviennent aussi sur le transport des espèces à travers la matrice organique [108-110].

- **Rôle des conditions expérimentales** : le choix des conditions opératoires de synthèse constitue un paramètre-clé dans la modulation de la structure et des propriétés des films électrogénérés. Diaz *et al.* [111] ont obtenu un film régulier et bien adhérent lorsque la densité de courant utilisée est faible. Dans un autre travail [112], on observe une morphologie régulière en appliquant un potentiel élevé. Le module de Young diminue avec le potentiel en raison d'un faible taux de réticulation [113]. Les films synthétisés à faible potentiel présentent une meilleure conductivité grâce à une morphologie régulière et un faible taux de réticulation. De leur côté, Heinze *et al.* [114] ont montré que la conductivité augmente lorsque le potentiel de dépôt diminue. Il a été aussi démontré que certains anions tels que le  $\text{DS}^-$  améliorent la conductivité du PPy [115]. Concernant les changements de propriétés structurales, Chang *et al.* [116] ont présenté un protocole expérimental permettant de former les films superhydrophobes de PPy microstructurés sans utiliser de template.

### ***1.2.5. Applications des films conducteurs***

- **Matériaux électrochromes** : la présence de chromophores (doubles et triples liaisons) dans la structure des PCE leur confère des couleurs caractéristiques résultant d'une absorption dans le domaine UV-Visible (transitions  $\pi-\pi^*$ ). En général, le passage entre une forme oxydée et une forme réduite est accompagné d'un changement de coloration. Cet effet a fait l'objet de plusieurs investigations concernant l'exploitation de ces polymères dans le domaine des afficheurs électrochromes [117]. Cependant, le temps de transition (150 ms) et la durée de vie de ces afficheurs ( $10^5$  cycles) qui reste très inférieure à celle des afficheurs produits à base de matériaux inorganiques ont limité leur utilisation [118].

- **Stockage d'énergie/supercapacités** : les PCE forme une classe attractive de matériaux utilisés dans le domaine des supercapacités grâce aux différents avantages qu'ils offrent. En effet, ce sont des matériaux bon marché comparés aux oxydes de métaux nobles. Le processus de dopage/dédopage se fait de manière plus rapide durant la charge/décharge de ces matériaux et ils possèdent une densité de charge élevée si on les compare au charbon activé (très utilisé dans les supercapacités). Leur synthèse chimique ou électrochimique est relativement aisée. Le problème majeur de ces matériaux est lié à leur faible stabilité au cours des cycles. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, l'influence de plusieurs paramètres a été rapportée dans la littérature [119-124]. Etant électroactifs, les PCE sont aussi utilisés dans le domaine du stockage d'énergie. Les systèmes Li/PPy et Li/PANI [125,126] sont déjà commercialisés.

- **Revêtement anticorrosion** : les PCEs sont des matériaux rédox actifs disposant d'un potentiel d'équilibre généralement plus positif que le potentiel de passivation du fer et des métaux oxydables. Ils peuvent alors présenter une bonne protection anodique, ce qui complète la protection par le simple effet barrière d'un revêtement de type vernis ou peinture. Un métal recouvert d'un film de PCE à l'état électroactif peut alors être maintenu dans son domaine de passivation. De plus, une bonne adhésion du PCE sur le substrat de métal et une grande affinité entre la chaîne macroscopique de PCE et la peinture primaire classique rend l'emploi du PCE attractif.

Parmi les différents PCE, le polypyrrole est le plus fréquemment utilisé pour plusieurs raisons. En effet, le monomère pyrrole est soluble dans plusieurs milieux (neutre, acide...), et son potentiel d'oxydation est relativement bas. En outre, il est connu pour être non toxique vis-à-vis de l'environnement. Ces propriétés ne se manifestent pas pour l'aniline qui requiert un milieu acide (agressif par rapport aux métaux) pour être électropolymérisé, ni pour le thiophène qui nécessite un potentiel d'électropolymérisation assez élevé, en plus d'être non soluble en milieu aqueux, ce qui limite son utilisation. Plusieurs revues ont été éditées à ce sujet [127-129], surtout celle de Tallman [128] qui expose les différents travaux concernant la protection contre la corrosion par le polypyrrole, la polyaniline et le polythiophène. Les résultats semblent être contradictoires en raison des différentes conditions expérimentales d'élaboration.

Le nombre de travaux qui rapportent l'application de couches de PPy sur différents matériaux (fer, acier, aluminium et ses alliages, zinc, cuivre) en vue de leur protection contre la

corrosion est très important et ne cesse d'augmenter chaque jour. La liste étant très grande, nous nous contenterons ici d'en mentionner quelques-uns [130-137].

Par ailleurs, les PCE sont également utilisés dans la confection de composants électroniques tels que les diodes et transistors [138-140], dans les batteries commercialisées par BASF-VARTA [141], et les muscles artificiels [142,143].

### ***1.3 Oxyde de cérium (cérine)***

#### ***1.3.1. Cérium, oxydes de cérium et modes d'élaborations***

Le cérium, de numéro atomique  $Z=58$ , est un élément chimique appartenant à la famille des lanthanides, appelés aussi terres rares. Il a été découvert au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Issu de la production minière dont l'exportateur identifié est la Chine, cet élément fait partie des terres rares dits 'légers'. De par sa configuration électronique  $[\text{Xe}]4f^26s^2$ , le cérium est susceptible de présenter deux degrés d'oxydation stables, +3 et +4. Thermodynamiquement, il est instable en présence d'oxygène et s'oxyde facilement pour donner les oxydes de Ce(III) ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) et de Ce(IV) ( $\text{CeO}_2$ ) selon la température et la pression partielle  $P_{\text{O}_2}$ . La forme la plus stable d'oxyde est  $\text{CeO}_2$ .

L'élaboration des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  peut être réalisée par plusieurs méthodes. A l'heure actuelle, les protocoles de synthèses privilégiés sont ceux dits de 'chimie douce' où la dépense d'énergie est minimale. Dans ces modes de synthèses, une attention accrue est accordée au développement de matériaux présentant des propriétés physico-chimiques spécifiques et surtout contrôlées, comme notamment la taille des particules, de hautes surfaces spécifiques, l'accès à de nouvelles morphologies, et la capacité de stockage d'oxygène.

Au vue de la richesse et de l'abondance bibliographiques traitant de la synthèse des NPs de  $\text{CeO}_2$ , nous nous limiterons, dans cette section, à dresser un bref aperçu sur les procédés les plus utilisés :

- ***Précipitation homogène*** : un sel précurseur de cérium est précipité en milieu basique à pH et température contrôlés. Après maturation de la solution obtenue, différents recuits sont nécessaires afin d'obtenir le matériau recherché. La synthèse assistée par des tensioactifs [144] repose sur le même principe. Cependant, lors de la synthèse, un (stabilisant) est ajouté, ce qui permet l'obtention d'oxydes de haute surface spécifique (jusqu'à  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

- **Décomposition thermique** : basée sur le traitement thermique de précurseurs (nitrates, sulfates, acétates, oxalates, citrates...) sous atmosphère contrôlée ou non [145,146]. La préparation est portée à une température bien déterminée. Par la suite, les poudres récupérées sont broyées et calcinées afin d'éliminer les espèces organiques résiduelles.

- **Synthèse par microémulsion** : une microémulsion est une solution comportant deux liquides non miscibles dans laquelle est introduit un tensioactif. L'une des solutions contient le précurseur et le tensioactif, tandis que l'autre contient la base et le même tensioactif. La solution du précurseur est ensuite dispersée dans un milieu alcoolique avec lequel elle ne présente aucun domaine de miscibilité, puis la solution basique est ajoutée. La croissance et la germination se font par échange de réactifs lors des collisions entre les différentes micelles. Les nanoparticules obtenues par ce procédé ont une taille et une distribution parfaitement contrôlées, gouvernées directement par la taille des micelles [147,148]. Dans certains cas, la synthèse par microémulsion peut être menée en l'absence du tensioactif [149].

- **La voie sol-gel** : Le principal avantage de ce mode est l'obtention de particules de très faible dimension à une température modérée. Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes. Le 'sol' est une dispersion colloïdale constituée de particules en suspension dans un liquide (voie aqueuse ou organique). En revanche, le 'gel' est un ensemble solide amorphe tridimensionnel de macromolécules gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Dans le cas du  $\text{CeO}_2$ , le précurseur de cérium est mélangé à un agent complexant (urée, amines,...). L'agent polymérisant est susceptible de s'hydrolyser, augmentant ainsi le pH (libération d'ammoniaque par exemple). Par la suite, il y a compétition entre la réaction d'hydrolyse et la condensation des groupements de type (OR)-Ce-OH/(OR)-Ce-OR. Après calcination de ce sol, l'oxyde est formé.

- **La voie hydrothermale (solvothermale)**: la synthèse est réalisée dans un autoclave où un sel précurseur est ajouté au solvant (eau, alcool...). Le mélange, fermé hermétiquement, est traité sous haute température et haute pression, ce qui permet la diminution de la constante de permittivité des solvants et facilite l'apparition des points de sursaturation, ainsi que la croissance des germes.

Certains auteurs ont aussi développés la voie hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes [150,151] : ce procédé repose sur le même principe que la voie hydrothermale classique. Cependant, à la place du chauffage par diffusion externe, l'utilisation des micro-ondes est privilégiée. Les durées de synthèse sont considérablement réduites (20-60 minutes).

- **Le dépôt électrochimique** : l'électrodépôt de films de  $\text{CeO}_2$  directement sur des substrats métalliques variés est une méthode attractive qui reçoit actuellement beaucoup d'intérêt. Les films sont obtenus à température ambiante, avec une épaisseur contrôlée, mais aussi à moindre coût. A partir de bains nitrates ou de chlorures, un électrodépôt cathodique à des courants constants est mené à un pH généralement acide [152-155]. Le solvant peut être  $\text{H}_2\text{O}$ , l'éthanol ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

D'autres voies de synthèse sont utilisées dans la littérature bien que de manière moins courante : la synthèse par sonification [156], la condensation de vapeur [157] ou encore la voie supercritique [158].

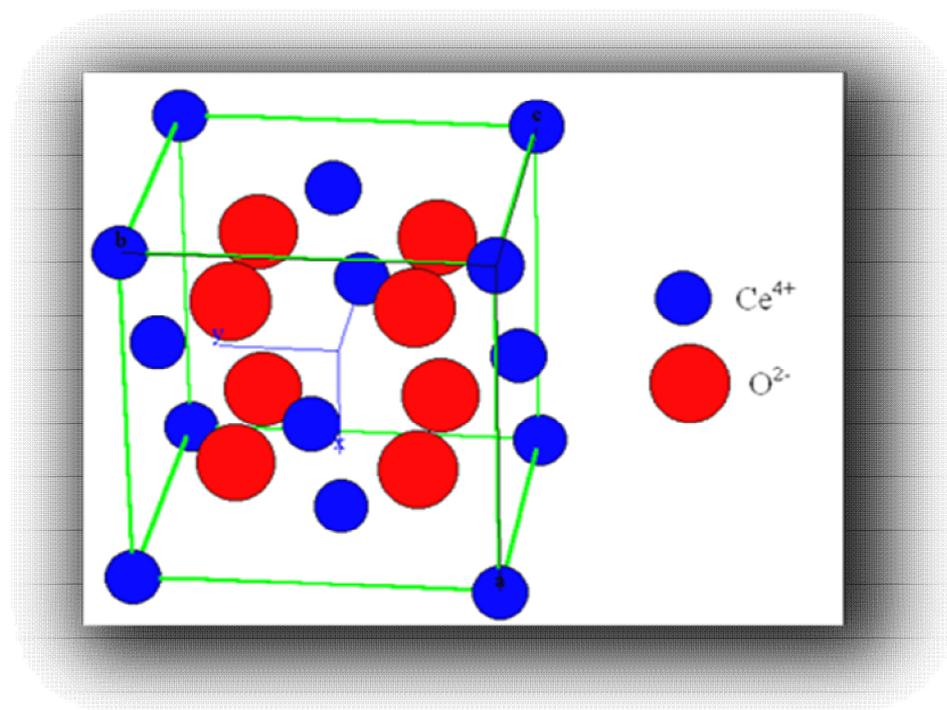
D'une manière générale, en fonction des paramètres de synthèse, notamment la nature du précurseur utilisé (chlorures, nitrates, oxalates), le pH, la base qui constitue le précipitant, la nature du solvant, la température, la pression, ou le courant de dépôt, plusieurs morphologies, à savoir des sphères, des cubes, des octaèdres, des polyèdres, des bâtonnets, des tubes, des aiguilles, ou encore des feuillets et plusieurs tailles nanométriques sont accessibles.

### ***1.3.2. Propriétés de $\text{CeO}_2$***

#### ***1.3.2.1. Structure cristalline de $\text{CeO}_2$***

L'oxyde de cérium communément appelé aussi «*cérine*» cristallise dans une structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), appartenant au groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}m$  [159]. Cette structure est décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans lequel la totalité des sites tétraédriques, au nombre de 8, est occupée par les ions  $\text{O}^{2-}$  (figure. I-6) [160,161]. Chaque maille cubique comporte donc 4 motifs élémentaires. Les paramètres de maille de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{CaF}_2$  sont très proches (5,41 et 5,46 Å respectivement [162]).

En outre, même si elle perd une quantité notable de son oxygène, la *cérine*  $\text{CeO}_{2-x}$  où  $x$  désigne l'écart à la stœchiométrie, garde toujours la structure de type fluorine [160].



**Figure I-6 :** Structure cristalline de l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ )

Le tableau suivant résume quelques données cristallographiques [163] propres à la structure fluorine dans laquelle cristallise l'oxyde de cérium :

<i>Propriété</i>	<i>CeO<sub>2</sub></i>
Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	Fm3m
Paramètre de maille	5,41 Å
Coordonnées atomiques	Ce (0,0,0) O (1/4,1/4,1/4) O (1/4,3/4,1/4)
Distance inter-réticulaire relative à la raie la plus intense	$d_{111}=0,312$

**Tableau I-1 :** Quelques données cristallographiques de  $CeO_2$

### ***I.3.2.2 Propriétés physiques et optiques***

L'oxyde de cérium présente une couleur jaunâtre due à une légère absorption dans le domaine du visible. Même à des températures très élevées, l'oxyde de cérium peut subir plusieurs cycles de réduction sans changement de phase [160]. En revanche, la cérine se présentant sous la stœchiométrie  $CeO_{2-x}$  au sein de laquelle des couplages  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  apparaissent, prend d'autres couleurs (bleu, noir, ...) lorsque l'écart à la stœchiométrie ( $x$ ) caractéristique de la création de lacunes d'oxygène est très élevé. Notons par ailleurs que le dopage par d'autres cations entraîne l'apparition d'autres couleurs [159].

Le tableau I-2 présente quelques propriétés de l'oxyde de cérium [159].

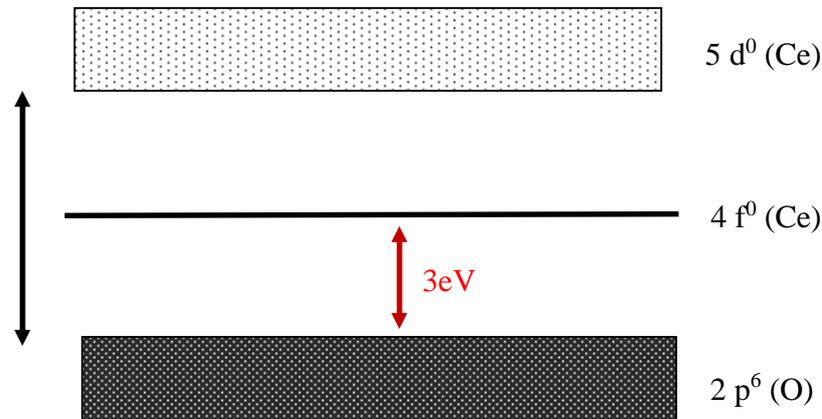
<i>Propriété</i>	<i>Valeur</i>
Couleur	jaunâtre
Densité	7,28 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	2750 K
Conductivité thermique	12 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique	460 J.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Indice de réfraction	2,1 Visible 2,2 Infrarouge
Constante diélectrique relative (0,5– 50 MHz)	11
Module d'Young	165 GPa

**Tableau I-2 : Propriétés physiques de  $CeO_2$**

### ***I.3.2.3. Diagramme de bandes***

La figure I-7 présente la structure électronique de la cérine. La bande de valence est constituée par les orbitales (2p) pleines de l'oxygène et la bande de conduction par les

orbitales (5d) vides du cérium. Ces 2 bandes sont séparées d'environ 6 eV et les niveaux (4f) vides sont situés à 3eV au dessus de la bande de valence [164].



**Figure I-7 :** Représentation de la structure électronique du CeO<sub>2</sub>

Le diagramme de bandes de CeO<sub>2</sub> décrit ci-dessus révèle l'existence éventuelle d'une transition de transfert de charge ( $Ce^{4+}$ )-(O<sup>2-</sup>). Des travaux [165] montrent que le seuil d'absorption de l'oxyde de cérium aux alentours de 400 nm dans le domaine de l'UV n'est pas le résultat d'une transition entre les bandes 4f et 5d du cérium, mais plutôt la transition de transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les orbitales 4f vides du cérium qui en est responsable. Cette propriété s'avère d'une très grande importance et plusieurs applications optiques anti-UV en découlent.

### ***1.3.3. Domaines d'applications de la Cérinte:***

De par ses propriétés physiques et chimiques particulières, l'oxyde de cérium intègre plusieurs domaines d'applications. Nous présentons ci-après quelques applications potentielles :

- ***Application dans la protection contre la corrosion :*** le cérium comme terre rare sous forme d'ions (sel) ou d'oxyde suscite un intérêt croissant de la part des chercheurs dans le domaine de la protection des surfaces métalliques contre la corrosion, particulièrement, si l'on se rappelle que les bains chromates et phosphates présentent une forte toxicité. En effet, des travaux récents montrent que les cations du cérium peuvent conférer une résistance anti-corrosive comparable à celle des chromates [166,167]. Les ions cérium sont introduits, soit dans l'électrolyte (jusqu'à 10<sup>3</sup> ppm) soit dans le film passif pour contribuer dans la couche de

conversion anticorrosive. Davenport [168] et d'autres pensent que le mécanisme d'inhibition nécessite la diminution de la réaction cathodique (RRO). Au niveau des sites cathodiques, le pH local augmente, ce qui permet la précipitation sous forme d'hydroxyde de cérium, puis la formation de  $\text{CeO}_2$  qui empêche la réduction ultérieure, et par conséquent le courant anodique diminue. D'autre part, le cérium présente une grande affinité pour l'oxygène [169] et la liaison Ce-O est difficile à rompre sous une polarisation cathodique. Dans ce domaine, l'oxyde/l'hydroxyde de cérium se forment et agissent comme de véritables inhibiteurs cathodiques [170,171].

Ashraf *et al.* [172] ont étudié l'effet du renforcement de l'aluminium par le  $\text{CeO}_2$ . En effet, dans ce travail, ils rapportent l'effet de l'incorporation de différents taux de  $\text{CeO}_2$  dans l'aluminium en phase fondu à 800 °C et les tests de corrosion dans un milieu marin (NaCl 3,5 %). Le meilleur résultat est obtenu pour une teneur de 0,2 % en oxyde. Dans ce même contexte, ces mêmes auteurs [173] ont élaboré des anodes sacrificielles à base de  $\text{CeO}_2$  afin de protéger l'aluminium de la corrosion marine. Plusieurs autres études rapportent l'effet du dépôt de couches de  $\text{CeO}_2$  sur l'acier, l'aluminium et divers alliages [152,153,174-177]. Tous ces travaux relatent l'impact positif de l'oxyde de cérium.

- ***CeO<sub>2</sub>, composant fondamental dans la catalyse à trois voies (TWC)*** : la catalyse à trois voies consiste en la conversion des trois gaz polluants ( $\text{C}_x\text{H}_y$  imbrulés, CO et  $\text{NO}_x$ ) émanant des échappements d'automobiles. Autrement dit, on traite simultanément  $\text{C}_x\text{H}_y$ , CO et  $\text{NO}_x$  par des réactions d'oxydo-réduction. Les deux premiers polluants sont oxydés tandis que le troisième est réduit [160,178]. Ghandi *et al.* [179] ont montré l'intérêt potentiel que présentait l'incorporation d'un composé «réservoir d'oxygène» dans la formulation de la catalyse à trois voies. Un tel composé doit présenter d'une part, la capacité à emmagasiner de l'oxygène quand le gaz d'échappement en contient beaucoup et d'autre part à le restituer quand il diminue.

L'oxyde de cérium introduit, actuellement, dans les pots catalytiques des échappements, présente en effet l'aptitude à libérer de l'oxygène pour la conversion du CO et des  $\text{C}_x\text{H}_y$  durant la portion du cycle déficitaire en oxygène, et à absorber celui-ci à partir de  $\text{O}_2$ , NO et  $\text{H}_2\text{O}$  pendant la portion riche en oxygène et ce selon des réactions d'oxydo-réduction. Cette propriété selon laquelle l'oxyde de cérium peut absorber et libérer de l'oxygène en fonction de sa concentration dans le milieu est désignée communément « la capacité de stockage d'oxygène OSC » [180,181].

Dans le contexte de l'oxydation du  $\text{CH}_4$ , Ouzaouit [182] a étudié l'effet catalytique de la cérine et de la cérine dopée au manganèse synthétisée par la voie sol-gel vis-à-vis d'un mélange contenant le méthane. Les résultats montrent un effet catalytique prononcé de la cérine. De plus, les réponses catalytiques de la cérine dopée au manganèse montrent que l'activité est accentuée et elle atteint un maximum pour un taux de dopage de 15% en Mn.

D'autres travaux récents montrent que la cérine dopée au cuivre montre une bonne activité catalytique vis-à-vis du méthane [183,184].

- **Elimination de l'oxyde de soufre  $\text{SO}_2$** : L'oxyde de soufre, composé toxique très nuisible à l'atmosphère, provient essentiellement de la combustion des fuels [160] et intervient dans la formation des pluies acides.

Plusieurs travaux visant à trouver des procédés permettant de réduire l'oxyde de soufre en soufre élémentaire ont été rapportés. Parmi les autres agents réducteurs testés dans ce domaine figure l'oxyde de cérium. En effet, par des mécanismes détaillés d'oxydo-réduction, M. Muhammed *et al.* [185] démontrent dans leurs travaux que le  $\text{CeO}_2$  agit par le biais de ses lacunes d'oxygène et en présence de CO comme un très bon promoteur de la réduction du  $\text{SO}_2$  en soufre.

- **Traitement des eaux usées et déchets toxiques** : La contamination de nos eaux par les métaux lourds et déchets organiques a un impact néfaste sur la santé publique et l'environnement à long terme, et a incité le développement de nouvelles techniques de dépollution. Dans cette optique, la science des capteurs et catalyseurs a connu un essor exceptionnel, vu que le traitement catalytique permet, non seulement de vérifier l'existence (ou non) d'une entité toxique avec laquelle il entre en contact, mais aussi de déterminer sa concentration et, pourquoi pas de la convertir en produits non nuisibles. Dans le cas des polluants organiques, le procédé de destruction se fait généralement par oxydation à des températures et pressions modérées. Cela consiste à mettre en contact l'oxygène moléculaire, le catalyseur hétérogène et le polluant. Dans son travail, Chen [186] a testé des catalyseurs composites à base d'oxyde de cérium et de manganèse préparés par co-précipitation des chlorures de cérium et manganèse. La sélectivité de minéralisation atteinte pour ce système est de 95 % pour plusieurs polluants typiques des eaux usées tels que l'ammoniaque, l'acide acétique, la pyridine et le poly-éthylène glycol.

D'autres polluants inorganiques ont été aussi traités en présence de l'oxyde de cérium :

- **Réduction des nitrates et nitrites** : Epron *et al.* [187] ont montré qu'un catalyseur monométallique à base de palladium déposé sur de la cérine Pd/CeO<sub>2</sub> manifeste une activité catalytique importante vis-à-vis de la réduction des ions nitrates. Le procédé se déroule en deux étapes : d'abord les nitrates se réduisent en nitrites grâce à l'interaction entre les ions nitrates et les lacunes d'oxygène présentes à la surface de la cérine, puis les ions nitrites formés sont réduits en présence d'hydrogène adsorbé sur les sites du palladium.

- **Déplacement du Chrome et Rhodamine Rh B** : l'oxyde de cérium a été aussi utilisé pour l'extraction et le déplacement (réduction) du Cr(VI) et de la Rhodamine B :

En effet, Xiao *et al.* [188] décrit dans son travail la synthèse de microsphères nanocristallines hiérarchiques d'oxyde de cérium par voie sol-gel non-aqueuse.

Il a été démontré dans ce travail que ces microsphères de grande surface spécifique manifestent une excellente aptitude à déplacer le Cr (VI). Le processus se fait par adsorption suivie de la réduction partielle du Cr(VI) au Cr (III) moins toxique sur la surface de l'oxyde qui joue le rôle d'adsorbant. Les mêmes particules peuvent aussi adsorber la Rh. B, un composé cationique de teinture très utilisé dans l'industrie textile, connu pour sa toxicité élevée et sa faible biodégradation.

- **Application filtres anti-UV** : Les rayons UV provenant du rayonnement solaire libèrent une forte énergie. Elles interagissent avec les molécules organiques et peuvent causer au niveau de l'organisme de sérieuses dégradations et des lésions cellulaires allant jusqu'aux cancers dermiques.

La dégradation de la couche d'ozone a incité plusieurs chercheurs à l'élaboration de nouveaux matériaux possédant un comportement de filtres anti-UV. Les premières tentatives ont exploité des filtres organiques à base de benzophènes et aminobenzoates. Très vite, l'idée de ce type de filtres a été abandonnée vu leur instabilité et leur photodégradation, et elle a été remplacée par les filtres inorganiques qui sont plus performants. C'est dans cette optique que le ZnO et le TiO<sub>2</sub> interviennent aujourd'hui dans la composition de la majorité des crèmes solaires.

Toutefois, l'inconvénient majeur de ces filtres réside dans leurs indices de réfractions élevés et leurs fortes propriétés photocatalytiques génératrices de radicaux libres, ce qui a réduit quelque peu leur utilisation.

L'oxyde de cérium caractérisé par une forte absorption dans l'UV et un indice de réfraction moyen de 2,45 présente au contraire une activité photocatalytique très réduite comparée à celle de ZnO et de TiO<sub>2</sub>, ce qui en fait un candidat de choix dans l'industrie des filtres de protection anti-UV (UV<sub>A</sub> et UV<sub>B</sub>).

Notons par ailleurs que d'autres industries telles que la verrerie (décoloration du bleu-vert), céramiques, pigments, glaçures, sont très consommatrices de l'oxyde de cérium.

#### ***1.4. Corrosion métallique***

Le mot 'corrosion' provient du mot latin 'corrodere' qui signifie 'gnawing to pieces' ou 'rongement en morceaux'

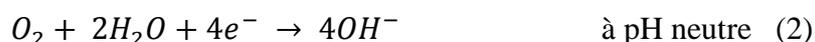
Au contact d'un environnement extérieur (air, eau, humidité..) les métaux oxydables utilisés à grande échelle dans l'industrie subissent une dégradation sensible des propriétés physico-chimiques et esthétiques. C'est le phénomène de corrosion. Actuellement, il n'est guère de domaine d'activité industrielle qui ne soit confronté à ce problème. La corrosion ne concerne pas un domaine isolé des sciences, mais elle fait intervenir plusieurs disciplines telles que les principes de chimie fondamentale, d'électrochimie, de métallurgie, de physique et de thermodynamique. La gamme très vaste des moyens mis en œuvre pour lutter contre la corrosion reflète bien l'ampleur de ce problème et prouve combien la connaissance et la maîtrise des processus physiques et chimiques aux interfaces sont des éléments-clés pour y faire face.

La corrosion métallique correspond, en réalité, à deux demi-réactions : une oxydation et une réduction. Les électrons produits lors de l'oxydation du métal sont consommés dans une réaction antagoniste de réduction :

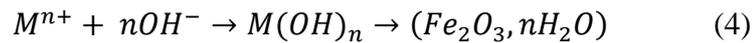
L'oxydation ou dissolution anodique du métal est associée à la réaction :



et la réduction de l'agent oxydant qui peut être l'oxygène, l'eau ou l'ion hydronium, qui correspond à :



Par la suite, les cations  $M^{n+}$  sont oxydés et précipitent sous forme d'hydroxydes et d'oxydes très peu solubles et créent éventuellement une couche barrière au niveau de la surface. Dans le cas du fer et au contact de l'eau, nous aurons la formation des oxydes ferriques (rouille) sous diverses structures, notamment la goethite ( $\alpha$ -FeOOH), la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



#### ***1.4.1. Aspect thermodynamique de la corrosion***

Toute interface électrochimique est siège de réactions d'oxydation et de réduction des espèces réductrices et oxydantes en présence. En général la réaction, considérée réversible, est caractérisée par l'équilibre suivant :



La mesure du potentiel de l'électrode ainsi que la concentration des espèces Ox et Red est régie par la loi de Nernst qui s'écrit :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (6)$$

Où

$E^{\circ}$  est le potentiel standard (V/ESH)

R : constante des gaz parfaits (8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

T : température absolue (en K)

n : nombre d'e<sup>-</sup> mis en jeu dans la réaction

F : constante de Faraday (96 500 C.mol<sup>-1</sup>)

(Ox) et (Red) sont les activités des espèces Ox et Red, respectivement.

Dans notre travail, nous avons utilisé le fer, par conséquent nous nous intéresserons aux différents aspects de la corrosion de ce métal.

Les réactions correspondantes au processus de corrosion sont généralement dépendantes du *pH* du milieu électrolytique. Ainsi, les diagrammes Pourbaix nous permettent de circonscrire

les domaines d'existence des espèces et de prévoir ainsi le comportement du métal en milieu aqueux en fonction du  $pH$  et du potentiel pris par l'électrode métallique.

La figure I-8 présente le diagramme de Pourbaix du système  $fer - H_2O$  [189]. Les deux droites (en bleu) délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et correspondent aux deux réactions :

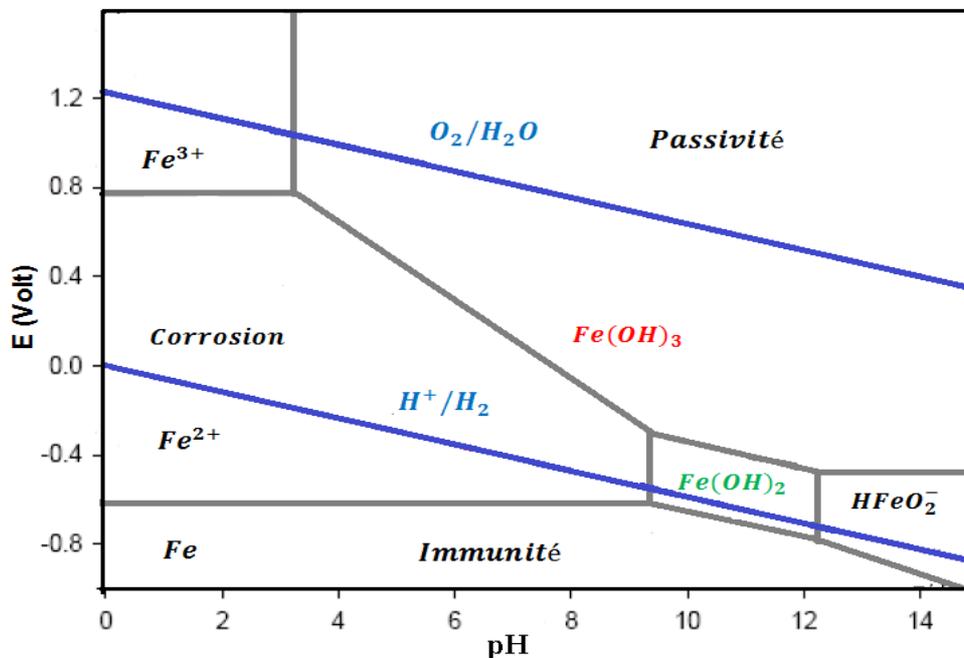
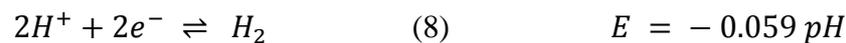
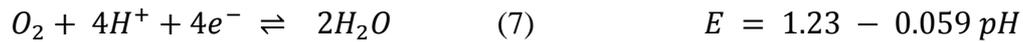


Figure I-8 : Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25°C

#### I.4.2. Aspect cinétique de la corrosion

Le comportement réel d'un métal vis-à-vis du milieu agressif ne peut pas être décrit en se basant uniquement sur le diagramme de Pourbaix sans prendre en compte des considérations cinétiques de la corrosion. En effet, le processus de corrosion de ce métal est caractérisé par son potentiel de corrosion  $E_{corr}$  ainsi que sa vitesse  $i_{corr}$  proportionnelle à la quantité de matière dissoute (loi de Faraday).

Même si  $E_{corr}$  est accessible en utilisant une électrode de référence,  $i_{corr}$  ne peut être déterminé directement. En contact d'une solution corrosive neutre ou acide, le comportement

électrochimique du métal est caractérisé par la réaction globale issue des réactions (1 et 2) ou (1 et 3) et ce quel que soit le potentiel. Autrement dit, pour un potentiel donné, la densité de courant  $\Delta i$  est donnée par la somme algébrique des densités de courant anodique  $i_a$  et cathodique  $i_c$ . Soit :

$$\Delta i = i_a - i_c \quad (9)$$

Comme la corrosion du métal est un processus irréversible, il est plus juste de parler d'équilibre dynamique en  $E_{corr}$ . En polarisant l'électrode métallique de  $\Delta E = E - E_{corr}$ , il apparaît, en réponse, un courant  $\Delta i$ . Les grandeurs  $(\Delta E, \Delta i)$  caractérisent le comportement du système à la polarisation et peuvent être représentées par l'équation non linéaire de Butler – Volmer avec  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  comme paramètres:

$$\Delta i = i_{corr} \left( e^{\frac{2.3 \Delta E}{b_a}} - e^{-\frac{2.3 \Delta E}{b_c}} \right) \quad (10)$$

où  $b_a$  et  $b_c$  représentent les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement. Notons que cette relation est valable si la cinétique de la réaction rédox n'est pas limitée par la diffusion du dioxygène. Cependant, l'équation de Butler Volmer peut être modifiée pour tenir compte de la limitation éventuelle de la quantité de  $O_2$  présente pour la réaction cathodique.

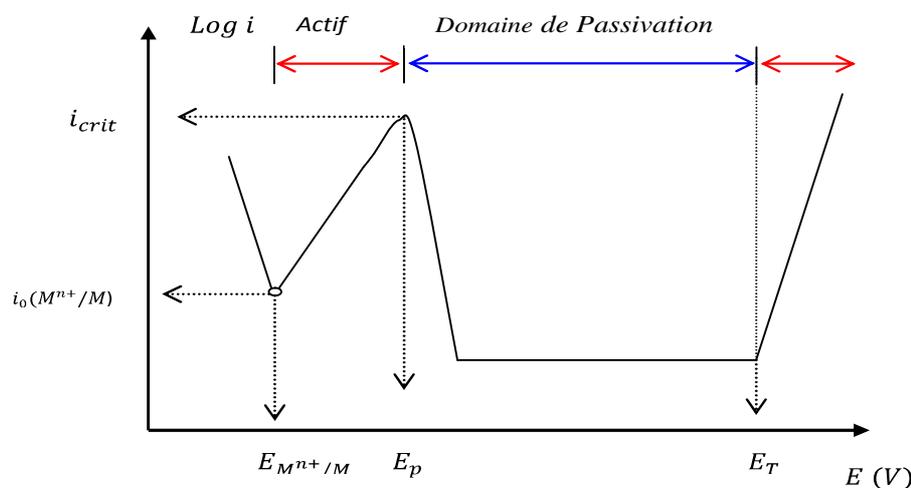
En considérant le premier terme du développement limité de cette équation, pour  $E = E_{corr}$ , on obtient :

$$\Delta i = i_{corr} \frac{2.3(b_a + b_c)}{b_a b_c} \Delta E \quad (11)$$

Cette relation est plus connue sous le nom d'équation de Stern-Geary.

La figure I-9 illustre une courbe de polarisation anodique d'un métal passivable. Sur cette courbe nous distinguons plusieurs domaines dont les paramètres caractéristiques sont définis ci-dessous:

1. Potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$  ou  $E_{M^{n+}/M}$ ) : potentiel d'une électrode en contact d'une solution d'électrolyte lorsque la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse ( $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$ ). Il peut être défini par rapport à une réaction électrochimique spécifique. Il ne doit pas être confondu avec  $E_{corr}$ .
2. Potentiel de passivation ( $E_p$ ): potentiel pris par une électrode lorsqu'il se produit le passage de l'état actif à l'état passif.
3. Potentiel de Flade ( $E_F$ ): potentiel pris par l'électrode lorsque le métal passe de l'état passif à l'état actif.
4. Potentiel de transpassivation ( $E_T$ ): potentiel qui caractérise la fin de la région passive ; c'est aussi le potentiel qui correspond au début de l'évolution de l'oxygène anodique. On l'identifie aussi au potentiel de piqûration.
5. Densité de courant critique ( $i_{crit}$ ): densité de courant maximale (courant du pic) observée dans la région active pour le métal ou alliage qui présente un comportement actif-passif.
6. densité de courant de passivation ( $i_p$ ): densité de courant minimale qui caractérise le domaine de passivité du métal ou alliage (maintien de l'épaisseur de film passif)



**Figure I-9:** Courbe de polarisation anodique d'un métal ferreux

### ***1.4.3. Types de corrosion :***

Les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion sont très divers; ce qui conduit aux différents types et formes de corrosion. En général, ces formes se répartissent en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

#### ***1.4.3.1. Corrosion généralisée***

La corrosion généralisée concerne la totalité de la surface de l'objet exposé à l'environnement agressif. Elle peut être uniforme (sans distinction de sites anodiques et cathodiques) ou bien lorsque les deux parties d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou d'un âge différent. Ce n'est pas la forme la plus dangereuse, car la durée de vie du matériau et son remplacement peuvent être programmés.

#### ***1.4.3.2. Corrosion localisée :***

Elle se manifeste lorsque le site anodique se limite à une petite surface, voire un point. Plusieurs sortes peuvent être dénombrées :

- ***Corrosion par piqûres :*** elle est caractérisée par une attaque très localisée en certains endroits de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion a pour origine l'attaque de certains anions, notamment les halogénures, sur des métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Cette forme de corrosion est insidieuse. En effet, aux endroits de la rupture, la cavité peut atteindre quelques dizaines de micromètres de diamètre et de profondeur, ce qui peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation sans que l'on enregistre une perte de poids appréciable.

- ***Corrosion galvanique :*** elle résulte du couplage électrique de deux métaux différents, immergés dans la même solution. Le métal ayant le potentiel le plus bas se comporte comme anode et l'autre constituera la cathode.

- ***Corrosion filiforme :*** ce type est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur semi perméable à l'eau et à l'oxygène (peinture, vernis...). L'attaque se manifeste par des filaments émis dans tout les sens à partir d'un défaut. L'eau et l'oxygène sont les principales causes à l'origine de cette dégradation.

- **Corrosion caverneuse** : elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, ce qui crée une pile électrochimique. Elle est souvent associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante dans des cavités, les milieux confinés ou dépôts discontinus.

- **Corrosion sous contraintes** : elle se produit lorsque le métal est soumis à une contrainte mécanique dans un milieu corrosif, ce qui provoque la rupture du matériau et crée des fissures.

- **Corrosion biologique** : elle correspond à l'attaque directe ou indirecte du métal par des microorganismes (bactéries, champignons...). Ces organismes peuvent produire du dioxyde de carbone, de l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries sulfato-réductrices produisent du soufre qui, à son tour, oxyde le fer.

Il existe toutefois d'autres formes de corrosion telles que la corrosion inter-granulaire due aux imperfections et impuretés et points de soudures, corrosion par érosion qui concerne les installations soumises à des fluides en mouvement (gaz, liquides, boues).

#### ***1.4.4. Méthodes de protection contre la corrosion***

La protection contre la corrosion doit passer en premier lieu par la bonne planification des structures métalliques au cours des premières phases de tout projet. D'une manière générale, le choix de la méthode de prévention doit prendre en considération les caractéristiques du matériau à protéger, celles de l'environnement et le coût de l'opération. Les techniques peuvent être réparties en trois classes : la modification du milieu environnant ou l'introduction d'inhibiteurs de corrosion, la protection cathodique ou anodique et la protection par revêtements.

- **Modification du milieu** : il s'agit d'intervenir sur certains paramètres du milieu tels que la température, le pH, la concentration de certaines espèces, notamment l'oxygène et d'autres oxydants. On peut aussi introduire dans le milieu une petite quantité d'une substance appelée inhibiteur de corrosion qui a pour rôle de diminuer la vitesse de corrosion. On distingue les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes. Le mécanisme d'inhibition peut se traduire par l'adsorption de la molécule organique sur la surface du métal ou une passivation

du métal, la précipitation de sels à la surface (tartre par exemple) ou l'élimination de l'agent oxydant.

- **Protection cathodique** : elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au fer un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux..). l'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction anodique ne peut pas avoir lieu.

- **Protection anodique** : elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ( $E_{\text{corr}} < E_p$ ). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à  $I_{\text{passif}}$ ). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [191].

- **Protection par revêtements** :

Les revêtements exercent généralement un effet barrière entre le métal et le milieu extérieur. On distingue les revêtements inorganiques (métalliques ou non-métalliques) et les revêtements organiques.

### **Revêtements inorganiques**

- Revêtements métalliques : ils sont très utilisés dans le cas de l'acier. Outre l'effet anticorrosion, ils remplissent une fonction décorative. ils peuvent être :

Anodique : réalisés par le dépôt d'une couche d'un métal moins noble sur le métal à protéger. La protection est donc assurée par le dépôt qui se comportera comme anode sacrificielle.

Cathodique : réalisés par le dépôt d'un métal plus noble sur le métal à protéger. La protection dans ce cas est assurée par ce revêtement, théoriquement inattaquable.

- Couches étrangères au substrat : ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques telles que les émaux, les ciments, ou les céramiques réfractaires.

○ Couches de conversion : dans ce type de revêtement, le métal participe à sa propre protection, car la couche est formée à partir des ions métalliques et de la solution électrolytique choisie :

Oxydation anodique : elle s'emploie dans le cas des métaux dont la couche d'oxyde se forme spontanément sur la surface (Al, Ti, Ta..). L'application d'un potentiel anodique contribue à l'augmentation de l'épaisseur de cette couche.

- La phosphatation : ce procédé s'applique surtout aux aciers, il renforce l'adhésion de la peinture. Les couches de phosphate sont obtenues par immersion du métal dans une solution acide contenant des phosphates. L'acide conduit à la corrosion du métal et provoque la précipitation de phosphates insolubles.

- La chromatisation : s'applique principalement au zinc et à l'aluminium souvent pour renforcer l'effet de la phosphatation ou d'anodisation. Les couches de chromatisation se forment en immergeant le métal dans une solution contenant les ions chromates ou bichromates. Néanmoins, la toxicité des chromates envers l'environnement a conduit à l'interdiction de leur utilisation.

### ***Revêtements organiques***

Les revêtements organiques sont le moyen anticorrosion le plus connu et le plus répandu. Une barrière physique sépare le métal et le milieu environnant. On dénombre plusieurs types de revêtement organiques, notamment les revêtements polymériques, les bitumes, les peintures, les vernis. L'importance économique de ces derniers dépasse de loin les autres méthodes de protection anticorrosion. En effet, la plupart des objets sont protégés par des peintures ou des vernis. Néanmoins, et afin de réussir un bon revêtement, plusieurs étapes sont requises : d'abord une couche primaire aux propriétés inhibitrices (environ 1  $\mu\text{m}$ ) pour assurer une bonne adhésion, puis une autre couche plus épaisse (20-30  $\mu\text{m}$ ) qui contient des pigments et des agents anticorrosion. Ces couches sont généralement traitées afin d'assurer une meilleure jonction. Finalement, une couche de finition aux propriétés esthétiques est appliquée.

---

**Références**

- [1] K. Juttner, K.-M. Mangold, M. Lange, K. Bouzek, *Russ. J. Electrochem.* 40 (2004) 317
- [2] K.M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, *Synth. Met.* 144 (2004) 221
- [3] G. Chen, Z. Wang, T. Yang, D. Huang, D. Xia, *J Phys. Chem. B*, 110 (2006) 4863
  
- [4] K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Juttner, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 501
- [5] F. Vork, E. Barendrech. *Synth. Met.* 28 (1989) 121
- [6] I. Becerik, F. Kadirgan, *Synth. Met.* 124 (2001) 379
- [7] P-G. Su, Y-P. Chang, *Sens. Actuators, B*, 129 (2008) 915
- [8] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 333 (1992) 235
- [9] M.A. Del Valle, F.R. Diaz, M.E. Bodini, T. Pizarro, R. Córdova, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 943
- [10] X. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, *Synth. Met.* 155 (2005) 95
- [11] M.H. Pournaghi-Azar, R. Ojani, *J. Solid State. Electrochem.* 4 (2000) 75
- [12] J.B. Raoof, R. Ojani, S. Rashid-Nadimi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 271
- [13] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 624
- [14] Y. Haseko, N.K. Shrestha, S. Teruyama, T. Saji, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3652
- [15] M. Chipara, R. Skomski, D.J. Sellmyer, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2412
- [16] O. Ikeda, K. Okabayashi, H. Tamura, *Chem. Lett.* 12 (1983) 1821
- [17] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Tranh, C. Deslouis, *J. Solid State. Electrochem.* 11 (2007) 1013
- [18] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, C. Deslouis, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B560
- [19] S.C. Domenech, C.A. Ferreira, P.C. Lacaze, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 49
- [20] F. Beck, M. Dahlhaus, N. Zahedi, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1265
- [21] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S.I. Córdoba de Torresi, R.M. Torresi, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6116
- [22] D.E. Tallman, K.L. Levine, C. Siripirom, V.G. Gelling, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5452
- [23] Y-C. Liu, J-M. Huang, C-E. Tsai, T.C. Chuang, C-C. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 155

- [24] M.D. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 35
- [25] P-G. Su, Y-P. Chang, *Sens. Actuators, B*, 129 (2008) 915
- [26] K-Q. Ding, F-M. Cheng, *Synth. Met.* 159 (2009) 2122
- [27] H. Lee, M.S. Cho, I.H. Kim, J.D. Nam, Y. Lee, *Synth. Met* 160 (2010) 1055
- [28] R.N. Singh, B. Lal, M. Malviya, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4605
- [29] M. Malviya, J.P. Singh, B. Lal, R.N. Singh, R.N. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 8 (2005) 223
- [30] H. Nguyen Cong, K.E. Abbassi, J.L. Gautier, P. Chartier, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1369
- [31] H. Nguyen Cong, K.E. Abbassi, P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A525
- [32] H. Nguyen Cong, V.D.L. Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 2389
- [33] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V.D.L. Garza Guadarrama, H. Nguyen, Cong, P. Chartier, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 119
- [34] R.N. Singh, M. Malviya, A.S.K. Anindita Sinha, P. Chartier, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4264
- [35] R.N. Singh, M. Malviya, P. Chartier, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 10 (2007) 181
- [36] R.N. Singh, M. Malviya, A.S.K. Anindita. *Ind. J. Chem.* 46A (2007) 1923
- [37] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 441
- [38] W. Chen, X. Li, G. Xue, Z. Wang, W. Zou, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 215
- [39] M.V. Murugendrappa, A. Parveen, M.V.N. Ambika Prasad, *Mater. Sci. Eng., A* 459 (2007) 371
- [40] A. Galembeck and O.L. Alves, *Synth. Met.* 102 (1999) 1238
- [41] R. Partch, S.G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, S. Araj, *J. Colloid Interface Sci.* 144(1991) 27
- [42] M.D. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 35
- [43] O. Zubillaga, F.J. Cano, I. Azkarate, I.S. Molchan, G.E. Thompson, A.M. Cabral, P.J. Morais, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5936
- [44] C.A. Ferreira, S.C. Domenech, P.C. Lacaze, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 49
- [45] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, Y. Alias, M. Ebadi, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8317
- [46] H. Yoneyama, Y. Shoji, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3826
- [47] H. Yoneyama, A. Kishimoto, S. Kuwabata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 15 (1991)
- [48] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 64

- [49] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2031
- [50] S.U. Rahman, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3035
- [51] M.G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 178
- [52] W.M. Millan, T.T. Thompson, L.G. Arriaga, M.A. Smit ; *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2008) 694
- [53] M. Trueba, S.P. Trasatti, S. Trasatti, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 165
- [54] R.P. Tandon , M.R. Tripathy , A.K. Arora , Surat Hotchandani; *Sens. Actuators B* 114 (2006) 768
- [55] K. Suri, S. Annapoorni, A.K. Sarkar, R.P. Tandon; *Sens. Actuators B* 81 (2002) 277
- [56] L. Geng, Y. Zhao, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu; *Sens. Actuators B* 120 (2007) 568
- [57] N. Parvatikar, S. Jain, S. Khasim, M. Revansiddapp, S.V. Bhoraskar , M.V.N. Ambika Prasad; *Sens. Actuators B* 114 (2006) 599
- [58] W.P. Ouajai, P.J. Pigram, R. Jones, A. Sirivat, *Sens. Actuators B* 135 (2008) 366
- [59] C. Dhand, S.K. Arya, M. Datta , B.D. Malhotra; *Anal. Biochem.* 383 (2008) 194
- [60] X. Qin, W. Lu, Y. Luo, G. Chang, X. Sun, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 785
- [61] E. Spain, T.E. Keyes, R.J. Forster, *Electrochim. Acta.* 109 (2013) 102
- [62] J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Sun, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2981
- [63] K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.*, 347 (2001) 36
- [64] B. Ding, X. Lu, C. Yuan, S. Yang, Y. Han, X. Zhang, Q. Che, *Electrochim. Acta.* 62 (2012) 132
- [65] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, J.F. Fauvarque, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2992
- [66] C. Yang, P. Liu, *Synth. Met.* 160 (2010) 768
- [67] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang, *J. Power. Sources.* 176 (2008) 403
- [68] Y. Mao, Q. Kong, B. Guo, L. Shen, Z. Wang, L. Chen, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 162
- [69] B. Qu, Y.T. Xu, S.J. Lin, Y.F. Zheng, L.Z. Dai, *Synth. Met.* 160 (2010) 732.
- [70] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Synth. Met.* 123 (2001) 515
- [71] K. Ding, H. Jia, W. Suying, G. Zhanhu. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7077
- [72] A. Madani, B. Nessark, R. Boukherroub, M.M. Chehimi, *J. Electroanal. Chem.* 650 (2011) 176

- [73] Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Cheng, H. Xu, G. Shi, L. Jin, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 8663
- [74] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* (1977) 578
- [75] D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance, R.H. Baughman *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1506
- [76] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982) 173
- [77] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem.Com.* (1979) 635
- [78] A.F. Diaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 111
- [79] J.L. Bredas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 49
- [80] S. Stafstrom, J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464
- [81] J.L. Bredas, F. Wudl, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* 63 (1987) 577
- [82] A.F. Diaz, R. Hernandez, R. Waltman, J. Bargon, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 3333
- [83] N. Toshima, O. Ihata, *Synth. Met* 79 (1996)165
- [84] T. Anderson, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh.* 21 (1857)
- [85] L.A.A. Angeli, *Gazetta in, Vol. 46 (Ed.^Eds.: Editor), City, 1916, pp.283*
- [86] A. Dall'olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances De l'Académie Des Sciences Série C.* 267 (1968) 433
- [87] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Com* (1979) 854
- [88] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F.Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* (1979) 854
- [89] R. Y. Qian, J. J. Qiu, *Polym. J.* 19 (1987) 157
- [90] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 229
- [91] T.F. Otero, E. Angulo *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 369
- [92] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.B. Chaplin, S.B. Hall, D.L. Officer, G.G. Wallace, M. Forsyth, *Polymer* 45 (2004) 1447
- [93] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 101
- [94] J.C. Scott, J.L. Bredas, J.H. Kaufman, P. Pfluger, G.B. Street, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 163
- [95] J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Physical Review B.* 30 (1984) 1023
- [96] A. Hallik, A. Alumaa, H. Kurig, A. Janes, E. Lust, J. Tamm, *Synth. Met.* 157 (2007) 1085

- [97] J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, U. Johanson, L. Tamm, T. Tamm, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 182
- [98] Y.F. Li, Y.F. Fan, *Synth. Met.* 79 (1996) 225
- [99] K. Naoi, M.M. Lien, W.H. Smyrl, *J. Electroanal. Chem.* 272 (1989) 273
- [100] L.F. Warren, D.P. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 101
- [101] G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso, *Synth. Met.* 40 (1991) 309
- [102] C.C.B. Bufon, T. Heinzl, P. Espindola, J. Heinze, *J. Phys. Chem B.* 114 (2010) 714
- [103] J.H. Chang, I.W. Hunter, *Macromol. Rapid. Commu.* 32 (2011) 718
- [104] Y.T. Tsai, C.H. Choi, N. Gao, E.H. Yang, *Langmuir.* 27 (2011) 4249
- [105] K.S. Teh, Y. Takahashi, Z.H. Yao, Y.W. Lu, *Sens. Actuators A.* 155 (2009) 113
- [106] T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, P. Fievet, *Synth. Met.* 161 (2011) 2498
- [107] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3442
- [108] D. Gimenez-Romero, P.R. Bueno, C. Gabrielli, C. Castano, H. Perrot, J.J. Garcia-Jareno, F. Vicente, *Electrochem. Com.* 8 (2006) 195
- [109] S. Li, Y.B. Qiu, X.P. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 2307
- [110] S. Bruckenstein, J. Chen, I. Jureviciute, A.R. Hillman, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3516
- [111] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, *Synth. Met.* 1 (3) (1980) 329
- [112] J.H. Kaufman, O.R. Melroy, F.F. Abraham, A.I. Nazzal, A. Kapitulnik, *Synth. Met.* 18(1-3) (1987) 19
- [113] M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino, *Synthetic Metals* 14 (4) (1986) 289
- [114] C.C.B. Bufon, T. Heinzl, P. Espindola, J. Heinze, *J. Phys. Chem B.* 114 (2010) 714
- [115] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Tranh, C. Deslouis, *J. Solid state. Electrochem.* 11 (2007) 1013
- [116] J.H. Chang, I.W. Hunter, *Macromol. Rapid. Commu.* 32 (2011) 718
- [117] M. Akhtar, H.A. Weakliem, R.M. Paiste, K. Gaughan, *Synth. Met.* 26 (1988) 203
- [118] A.R. Kmetz, F.K. Von Willissen, *Non-emissive electrooptic displays*, Plenum, New York (1976)
- [119] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, *J. Power Sources* 47 (1994) 89
- [120] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics* 148 (2002) 493
- [121] X. Lang, Q. Wan, C. Feng, X. Yue, W. Xu, J. Li, S. Fan, *Synth. Met.* 160 (2010) 1800
- [122] L. Fan, J. Maier, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 937

- [123] W. Sun, X. Chen, *J. Power Sources* 193 (2009) 924
- [124] M.D. Ingram, H. Staesche, K.S. Ryder, *Solid State Ionics* 169 (2004) 51
- [125] G. Mengoli, M.M. Musiani, M. Fleischmann, D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem* 14 (1984) 285
- [126] M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa, Y. Matsuda, H. Tajima, K. Adachi, F. Anan, *J. Power Sources*. 54 (1995) 214
- [127] J.I. Iribarren, A. Armelin, F. Liesa, J. Casanovas, C. Aleman, *Mat. Corr* 57 (2006) 683
- [128] D.E. Tallmann, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid. State. Electrochem* 6 (2002) 73
- [129] P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D.J. Irvin, A. Guenther, J.D. Stenhuersmith, *Radiation. Phys. Chem.* 68 (2003) 387
- [130] R. Vera, R. Schrebler, P. Grez, H. Romero, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 853
- [131a] M.B. Gonzalez, S.B. Saidman, *Corros. Sci.* 53 (2011) 276
- [131b] I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3249
- [132] M.I. Redondo, C.B. Breslin, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1765
- [133] J.I. Martins, T.C. Reis, M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, *Corros. Sci* 46 (2004) 2361
- [134] F. Beck, R. Michaelis, *J. Coatings Technol.* 64 (1992) 59.
- [135] A.M. Fenelon, C.B. Breslin, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4467
- [136] G. Mengoli, M. Munari, P. Bianco, M.M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4247
- [137] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022
- [138] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 528
- [139] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, New York (1969)
- [140] G.W. Neudeck, A.K. Malhotra, *Solid-State Electron.* 19 (1976) 721
- [141] D. Naegle, R. Bitthin, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 983
- [142] T. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez, C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.* 341 (1992) 369
- [143] Q. Pei, O. Ignanas, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 3718
- [144] H-I Chen, H-Y. Chang, *Ceram Int* 31 (2005) 795
- [145] Y-H. Kim, S. Kim, N. Kim, J. Park, and U. Paik. *Ultramicroscopy*, 108 (2008)1292
- [146] H. Imagawa, A. Suda, K. Yamamura, S. Sun, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1740

- 
- [147] S.C. Kuiry, S.D. Patil, S. Deshpande, and S. Seal. *J. Phys. Chem. B Let* 109 (2005) 6936
- [148] S. Tsunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, and A. Kasuya, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 3654
- [149] Y. He, *Powder Technol.* 155 (2005) 1-4
- [150] M.L. Dos Santos, R.C. Lima, Riccardi C.S., R.L. Tranquilin, P.R. Bueno, J.A. Valera, E. Longo. *Materials Letters*, 62 (2008) 4509
- [151] M.M. Natile, G. Boccaletti, A. Glisenti. *Chem. Mater.* 17 (2005) 6272
- [152] J. Creus, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4636
- [153] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, *Corro. Sci.* 50 (2008) 2182
- [154] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Ceram. Int.* 27 (2001) 149
- [155] P. Bocchetta, M. Santamaria, F. Di Quarto, *J. Appl. Electrochem* 39 (2009) 2073
- [156] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, and A. Gedanken. *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 78
- [157] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125415
- [158] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, and T. Adschiri. *Adv. Mater.* 19 (2007) 203
- [159] M. Mogensen, N. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63
- [160] A. Trovarelli, *Rev* 38 (1996) 439
- [161] S.N. Jacobsen, U. Helmersson, R. Erlandsson, B. Skårman, L.R. Wallen-Bergh, *Surface Science* 429 (1999) 22
- [162] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, M.J. Cooper, *J. Phys C Solid State Phys* 4 (1971) 3107
- [163] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Pintados, J.M.R. Izquierdo, *Appl. Catalysis B, Environmental* 16 (1998) 127
- [164] E. Wuilloud, B. Delley, W.D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 202
- [165] T. Tsunekawa, T. Fukuda, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000)
- [166] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, *Corrosion* 45 (1989) 12
- [167] F. Mansfeed, S. Lin, K. Kim, H. Shih, *Corros. Sci.* 27 (1987) 997
- [168] A. J. Davenport, H. S. Isaacs and M. W. Kendig, *Corros. Sci.* 32 (1991) 653
- [169] Y.C. Lu, M.B. Ives, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1773
- [170] Y.C. Lu, M.B. Ives, *Corros. Sci.* 37 (1995) 145

- [171] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez-Chacon, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1803
- [172] P.M Ashraf, S.M.A.Shibli, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 443
- [173] S.M.A. Shibli, S.R. Archana, P. Muhamed Ashraf, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2232
- [174] D. Nikolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov, *Surf. Coats Technol.* 202 (2008) 1876
- [175] E. Stoyanova, D. Nikolova, D. Stoychev, P. Stefanov, T. Marinova, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4037
- [176] J. Hu, X.H. Zhao, S.W. Tang, M.R. Sun, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3814
- [177] D. Nikolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, P. Stefanov, T. Marinova, *Surf.Coat. Technol.* 201 (2006) 1559
- [178] A.E.C. Palmqvist, M. Wirde, U. Gelius, M. Muhammed, *Nanostructured Materials* (1999) 995
- [179] H.S. Gandhi, A.G. Piken, M. Shelef, R.G. Delosh, SAE paper No.76021, 1976. Gandhi, H. S. Piken, A. G Stepien, Preprint 770196, Detroit, MI, 1977. Kim, G. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982, 21, 267.
- [180] N. Kakuta, N. Morishima, M. Kotubiki, T. Iwase, T. Muzishima, Y. Sato, S. Matura, *Appl. Surf. Sci* (1997) 121
- [181] Z.C. Kang, L. Eyring, *J. Solid. State. Chem.* 155 (2000) 129
- [182] K. Ouzaouit, Thèse de doctorat (2007), Université du sud Toulon Var
- [183] W. Liu, M.F. Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995) 304
- [184] P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna, M.S. Hegde, *J. Catal.* 196 (2000) 293
- [185] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, *Appl. Catal. B*, 6 (1995) 325
- [186] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B*: 32 (2001) 195
- [187] F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda et J. Barbier, *J. Catal.*, 198 (2001) 309
- [188] H. Xiao, Z. Ai, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009)16625
- [189] M. Pourbaix, « *Atlas Electrochimique* », Ed. Gauthier Villars, Paris, 139 (1963).
- [190] S.Barnatt, *Corro. Sci* 9 (1969) 145
- [191] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993*

---

*CHAPITRE II*  
*TECHNIQUES EXPERIMENTALES*  
*ET MODES OPERATOIRES*

---

Nous exposerons dans cette partie la description des différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail de thèse, ainsi que l'appareillage utilisé et les modes opératoires adoptés.

## *II-1 Techniques expérimentales*

### *II-1-1 Diffraction des Rayons X (DRX)*

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive, elle permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé.

Un diffractogramme est constitué d'un ensemble de raies. Chaque raie correspond à une famille unique de plans réticulaires (hkl) et à un angle d'incidence  $\theta$  vérifiant la loi de Bragg. La lecture minutieuse d'un diffractogramme permet de remonter à plusieurs caractéristiques du matériau. Nous présentons ci-après les points importants à extraire d'un diagramme de DRX:

- **La position** : la position des raies permet l'identification des phases cristallines et le calcul des paramètres de mailles.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents (cristallites) et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

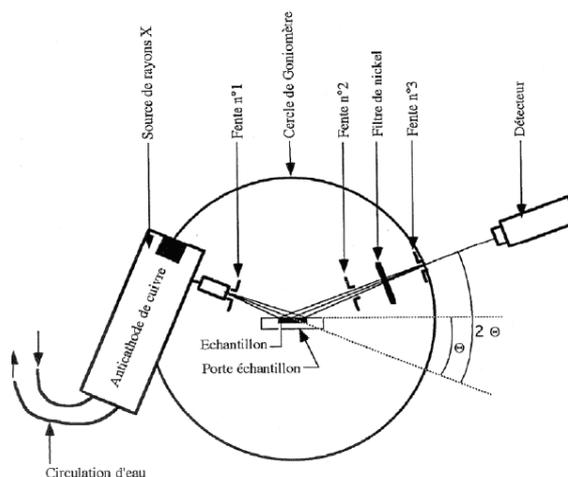
L'analyse de nos échantillons a été effectuée en utilisant un diffractomètre de type **BRUKER AXS (modèle D8 Advance)**.

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayon X monochromatique ayant une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$ , produit par une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une tension de 45 kV, émis par un filament en tungstène (voir Figure II-1). Le diffractomètre est équipé de fentes de Soller à l'avant du porte échantillon, tournant avec un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de façon à obtenir le maximum de plans susceptibles de diffracter. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations  $K\beta$  du cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz polycristallin.

Le diffractomètre est piloté par un ordinateur utilisant le logiciel *Diffra-Plus* basé sur des fichiers JCPDS. Ce dernier permet de déterminer les positions angulaires avec précisions ainsi que les largeurs à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) pour chaque raie et il offre un grand nombre de fonctionnalités en ce qui concerne le traitement graphique des spectres.

L'identification des pics de diffraction s'effectue par comparaison des résultats avec les valeurs de références répertoriées dans les fichiers standards JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [1].

**Figure II-1** : Schéma du principe du diffractomètre BRUKER-D8



### **Détermination de la taille moyenne des cristallites**

Les domaines de diffraction cohérente, appelés « cristallites », sont des domaines de matières où le solide est structuralement continu. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites. Si leurs dimensions est inférieure à 100 nm, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites.

Plusieurs méthodes sont exploitées pour déterminer la taille des cristallites. Parmi ces méthodes, nous citons la plus répandue, celle de Scherrer [2] permettant le calcul de la taille à partir de la largeur à mi-hauteur.

$$D = k \times \frac{\lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

Où :

D : taille moyenne des cristallites

k : facteur de forme ( $\approx 0.9$  lorsque la largeur est prise à la mi-hauteur)

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  (dans notre cas).

$\beta$  : largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareil.

$\Theta$  : angle de Bragg.

### ***II-1-2 Mesure de la surface spécifique - Méthode de Brunauer-Emmett et Teller (BET)***

La surface (ou l'aire) spécifique d'une poudre est le rapport entre la surface totale des particules et leur masse. La méthode de détermination des surfaces spécifiques consiste à mesurer le volume d'un gaz (généralement de l'azote) ultra-pur adsorbé sur la surface des particules et à utiliser la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)[3] pour en déduire la surface spécifique. Si on suppose que les particules primaires sont des sphères non poreuses, il est alors possible d'estimer la taille des particules à partir des surfaces BET déterminées et de la masse volumique de la poudre.

Ainsi :

La surface totale de N grains est  $S = N \times \pi \times d^2$

Ces grains occupent un volume  $V = \frac{1}{6} \times N \times \pi \times d^3$

et ont une masse  $m = \rho \times V = \frac{1}{6} \times \rho \times N \times \pi \times d^3$

La surface spécifique mesurée est :  $A = \frac{S}{m}$

En remplaçant S et m par leurs expressions on retrouve :

$$d = \frac{6}{\rho \times A}$$

Où :

d : diamètre du grain (m)

$\rho$  : masse volumique du solide ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

A : surface (aire) spécifique déterminée par la méthode BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )

m : masse de l'échantillon de poudre (g)

La surface spécifique de nos poudres a été mesurée par adsorption de monocouche d'azote ultra-pur à 77.3 K en utilisant deux appareils différents : (*Micromeritics ASAP 2010 V5 et Quantachrome instruments*).

Le traitement des données a été effectué en utilisant un logiciel fourni par le constructeur.

### ***II-1-3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB et MEB-FEG)***

La Microscopie Electronique à Balayage (voir Figure II-2) constitue un outil performant dans le domaine des sciences des matériaux où l'état de la surface est d'un intérêt primordial. La technique permet l'imagerie morphologique des surfaces, et éventuellement leur analyse chimique lorsque le microscope est couplé à un système d'analyse X (EDS).

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos matériaux est un microscope électronique à balayage numérique de type LEICA STEREOSCAN 440 piloté par le logiciel *LEO*. Ce microscope possède deux types de détecteurs : un détecteur de collecte d'électrons secondaires formé d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur, permettant d'observer la topographie (image) de la surface à des agrandissements allant de 20 à 300 000 fois. L'autre détecteur utilise des électrons rétrodiffusés. Il permet d'obtenir une image en contraste chimique de la surface de l'échantillon. Ce dernier est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permettant une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Dans le souci de réaliser des images de meilleure qualité, nous avons aussi utilisé pour l'imagerie de nos films composites un autre type de microscope électronique à balayage dit à canon à émission de champ (Field Emission Gun) qui présente une meilleure résolution et des grossissements allant jusqu'à 800 000 fois. Le microscope utilisé est de modèle ULTRA 55 SEM-FEG- CARL ZEISS SMT).

Néanmoins, l'utilisation de ces microscopes dans le cas de l'observation (imagerie) des poudres nanométriques s'est avérée inopportune vu leurs très fines dimensions. Par conséquent, les images réalisées n'apportent qu'une indication globale sur les auto-organisations des nanoparticules [4]. C'est pour cette raison que nous avons été amenés à caractériser nos poudres d'oxyde par un Microscope Electronique en Transmission qui présente une très haute résolution mieux adaptée à notre objectif.

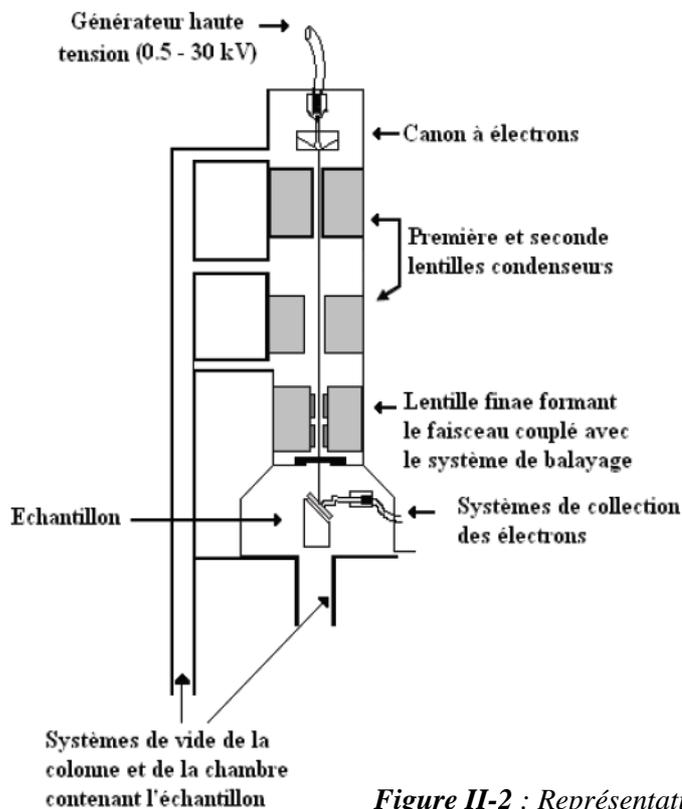


Figure II-2 : Représentation simplifiée d'un microscope MEB

#### II-1-4 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

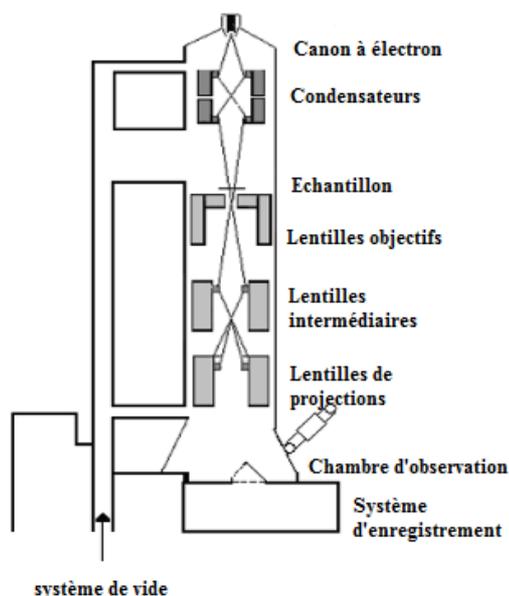
Le premier microscope électronique à transmission a été conçu en 1931 par Knoll et Ruska, et a valu à ce dernier le prix Nobel de physique 1986. Depuis, de nouvelles générations ont vu le jour, et permettent aujourd'hui d'atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angstrom.

La technique permet de caractériser l'échantillon d'un point de vue structural (mode diffraction) et d'un point de vue morphologique (mode image) à une échelle locale de quelques nanomètres [5]. Des électrons accélérés sous des tensions de 10-200 kV rentrent en interaction avec la matière (voir Figure II-3). L'interaction est de type Coulombienne, ce qui implique une forte absorption de ceux-ci. Le système est maintenu sous vide afin de garder une trajectoire rectiligne des électrons avant qu'ils ne percutent la cible.

Le microscope utilisé est de type **JEOL 2000 EX**, muni d'un canon à électrons en  $\text{LaB}_6$  caractérisé par une tension d'accélération de 200 kV. L'échantillon sous forme de poudre est

dispersé sous ultrasons dans une solution d'alcool. Une quantité appropriée est versée sur une grille en Cuivre recouverte d'un film de Carbone à trous.

L'appareil est couplé à un système d'analyse EDS qui permet d'apporter des informations supplémentaires sur la composition qualitative et quantitative de l'échantillon.



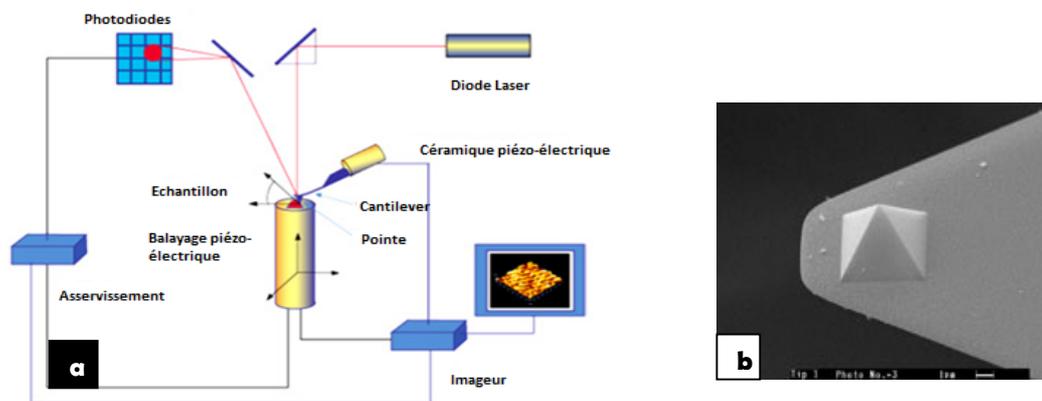
*Figure II-3 : Représentation simplifiée d'un microscope MET*

### **II-1-5 Microscopie à Force Atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique appartient à la famille des techniques à balayage de sonde (Scanning Probe Techniques, SPM). Elle constitue une variante de la microscopie à effet Tunnel. La technique permet notamment la caractérisation de la topographie d'une surface ainsi que ses propriétés physiques, et ce avec une précision de l'ordre du nanomètre. L'interaction entre une pointe de dimensions microscopiques se terminant par un atome et les atomes d'une surface repose sur des forces électrostatiques de type Van der Waals, capillaires, magnétiques ou ioniques. Elle permet, moyennant un système d'asservissement, d'obtenir des images de la surface de l'échantillon. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier flexible et doit être la plus fine possible, se terminant idéalement par un seul atome. Des images tridimensionnelles de la topographie ainsi que les paramètres de rugosité sont obtenus via cette technique. L'AFM présente l'avantage de permettre d'opérer sous différentes conditions, notamment sous vide, à l'air et dans un milieu liquide.

Le principe de fonctionnement consiste à amener une pointe très fine généralement en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) au contact d'une surface (voir Figure II-4). La pointe située à

l'extrémité d'un levier flexible (cantilever) balaye ligne par ligne une partie de la surface sans la déformer. La déflexion provoquée par la présence d'une aspérité entraîne l'intervention d'une boucle de rétrocontrôle qui va maintenir constante la force exercée par la pointe sur l'échantillon et donc la déflexion du cantilever.



**Figure II-4:** a) Schéma de fonctionnement d'un AFM, b) Image MEB d'une pointe pyramidale dédiée au mode contact

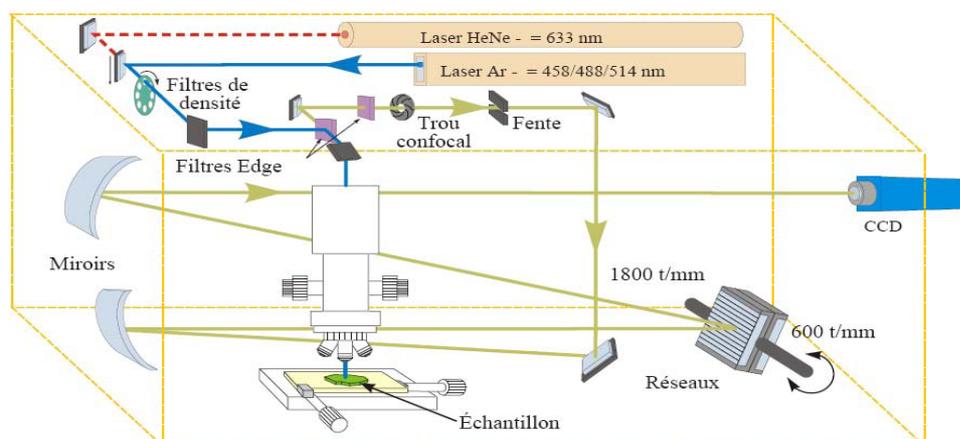
Nos caractérisations par AFM ont été effectuées sur un microscope de marque molecular Imaging (base Pico-LE, scanner (100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ ), contrôleur PicoScan 2100) qui offre différents modes de fonctionnement :

- Le mode contact dans lequel la pointe et la surface restent en contact ou quasi-contact, il permet d'obtenir des images à haute résolution sur des surfaces peu rugueuses.
- Le mode « tapping » (ou contact intermittent ou AM-AFM) utilise une excitation acoustique de la sonde AFM, et un asservissement sur son amplitude d'oscillation. Les fréquences de résonance peuvent atteindre des fréquences de 650 kHz et une amplitude d'oscillation proche de 10 nm.
- Un autre mode de fonctionnement avec mesure de courant appelé CS-AFM (Current Sensing AFM) utilise une sonde de contact-AFM conductrice et permet d'obtenir simultanément une image de topographie et une cartographie de la conductivité de surface via la mesure d'un courant. Ce mode permet également d'enregistrer des courbes courant-tension relatives à des zones de contact entre la sonde AFM et l'échantillon dont l'aire est d'environ 10  $\text{nm}^2$  et qui renseignent sur le mécanisme de conduction du courant.

### II-1-6 Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique de spectroscopie optique qui permet de déterminer les modes de vibration caractéristiques du réseau cristallin et/ou du type de liaison chimique d'un matériau. Le principe de la technique est le suivant : suite à l'interaction entre un échantillon et un faisceau monochromatique de lumière Laser de fréquence  $\nu_0$ , l'échantillon diffuse de la lumière. Si cette lumière est de même fréquence que le rayonnement incident, on parle de diffusion Rayleigh. Par contre, lorsque la lumière diffusée présente un changement de fréquence par rapport au rayonnement incident, on parle d'effet Raman (Diffusion Raman Stokes ou anti-stokes). Les écarts de fréquence entre photons incidents et photons diffusés sont égaux aux fréquences de vibration Raman de la molécule. Ainsi, un spectre Raman représente, sans ambiguïté une signature portant à la fois la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau [6]. Un spectre Raman représente des bandes dont la position est liée à la fréquence du mode de vibration considéré et dont l'intensité est liée au nombre de photons correspondant à ce mode de vibration. Le spectre représente l'intensité de la diffusion (en u.a) par rapport au nombre d'onde des vibrations (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre **LabRam** de marque **Horiba Jobin Yvon** (voir Figure II-5). Deux lasers ont été utilisés, un laser He-Ne permettant de travailler à 633 nm et un laser Argon délivrant plusieurs raies excitatrices, dont 514, 488 et 458 nm. Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide du microscope optique **OLYMPUS**, qui permet d'atteindre un diamètre de faisceau de 2  $\mu\text{m}$  avec l'objectif x100.

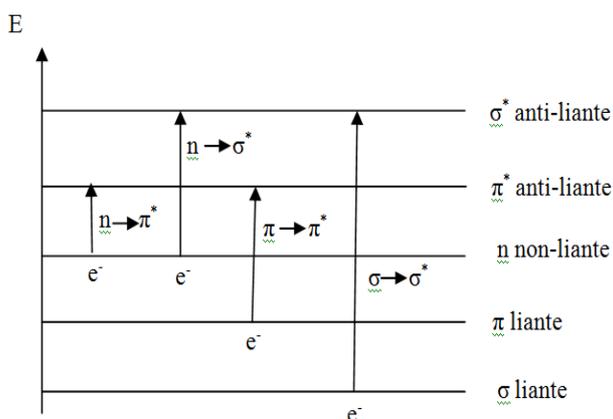


**Figure II-5** : Schéma simplifié du fonctionnement du spectromètre Raman type LabRam

Le signal émis est amputé de sa composante de diffusion Rayleigh par un filtre et capté à l'aide d'une caméra CCD. La combinaison de la distance focale, du réseau et du CCD assure une résolution spectrale de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### II-1-7 Spectrophotométrie UV-Visible

L'absorbance des composés chimiques dans le domaine UV-visible est associée à des transitions entre les niveaux d'énergie électronique. Les transitions se font généralement entre une orbitale liante (ou doublet libre) et une orbitale anti-liante (ou non-liante vacante). Selon le diagramme d'orbitales moléculaires, on peut prévoir les transitions suivantes :



**Figure II-6 :** diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques

Le principe de la technique d'absorption UV-Vis consiste à mesurer l'atténuation provoquée sur un faisceau de lumière monochromatique par l'interposition d'une substance soluble absorbante.

L'absorbance est régie par la loi de BEER-LAMBERT qui indique que la fraction de la lumière absorbée est indépendante de l'intensité de la source, et affirme que l'absorption est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes. Cette loi s'écrit :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times l \times C$$

Avec :

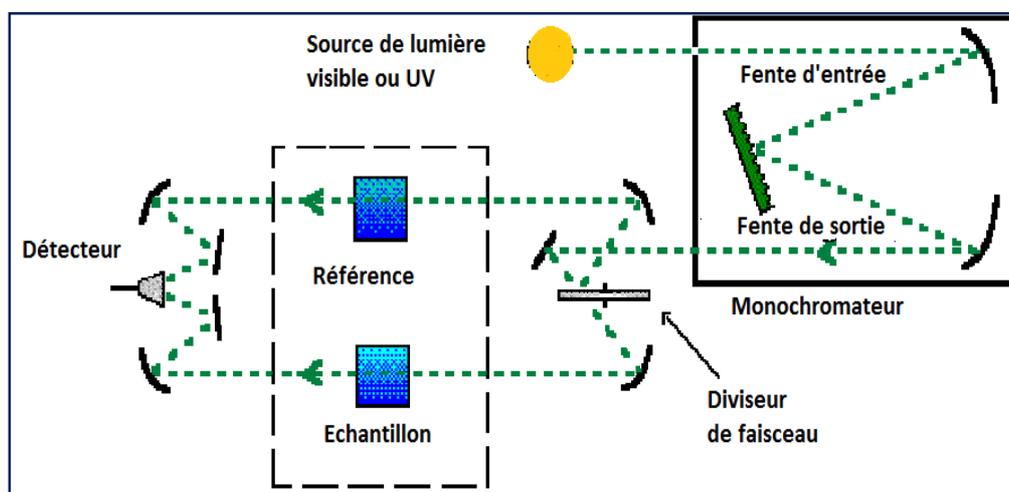
$I_0$  et  $I$ , les intensités respectives de la lumière incidente et transmise

$l$  : parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule)

$C$  : concentration en solution de l'espèce absorbante.

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

Nos mesures UV-Vis ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux de type **HITACHI-U4001** (voir Figure II-7) qui permet de faire une mesure simultanée pour l'échantillon et la référence, mais aussi de normaliser la réponse indépendamment des fluctuations de la source. L'appareil est muni d'un double monochromateur, fonctionnant avec deux sources de lumière : une lampe à décharge au Deutérium qui fournit la lumière UV (200-380 nm), et une lampe à Iodure de Tungstène émettant dans le domaine du Visible et proche IR (380-2600 nm). Le détecteur est un photomultiplicateur. Un logiciel fourni par le constructeur permet l'acquisition et le traitement des données.



*Figure II-7 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux*

### **II-1-8 Zétamétrie**

Le potentiel Zêta (noté  $\zeta$ ) représente la charge électrique qu'acquiert une particule donnée dans un environnement ionique. La mesure du potentiel Zêta donne accès à la charge de surface des particules dans une solution colloïdale. Notons que le potentiel  $\zeta$  est proportionnel à la charge de surface ( $\sigma$ ), à la constante diélectrique ( $D$ ) et à la force ionique du milieu ( $\mu$ ). La charge de surface responsable des forces d'attraction/répulsion gouverne un grand nombre de phénomènes tels que l'agrégation, la floculation, l'agglutination et la sédimentation des particules, la sorption d'ions, l'adhésion des microorganismes, ou encore l'initiation ou l'inhibition des phénomènes de corrosion. La connaissance de la charge de surface en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration en ions ou en tensioactifs) permet de mieux comprendre la stabilité des émulsions, de maîtriser les procédés d'extraction/séparation, de traitement des eaux usées et des boues de forage, de formulation

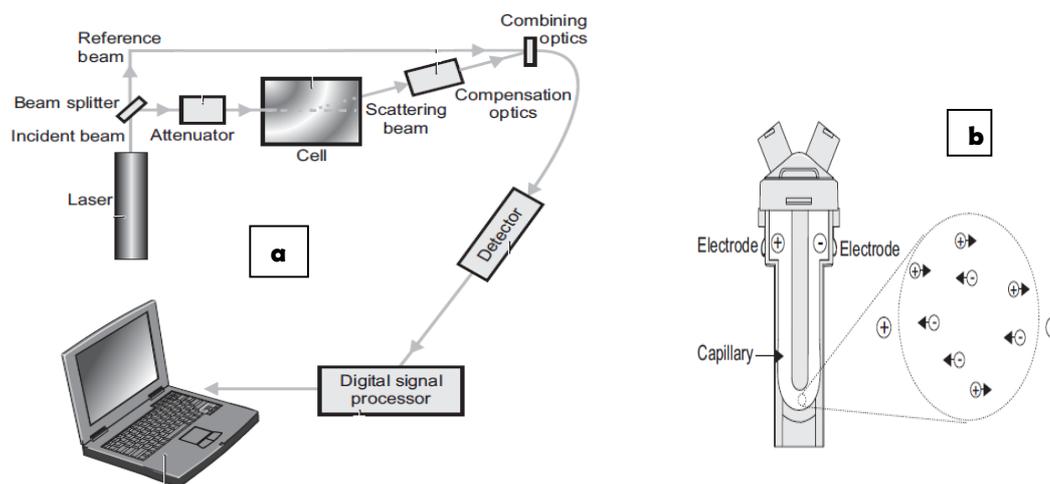
des cosmétiques et des médicaments, d'élaboration des peintures et des encres (industrie du papier).

Nos nanoparticules d'oxyde de Cérium ont été caractérisées en utilisant un zétamètre AMTEC SM 200 qui utilise les techniques de diffusion de la lumière (voir Figure II-8). Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure des mobilités électrophorétiques. Ces dernières sont converties en potentiel zêta par l'intermédiaire de l'équation de HENRY qui s'écrit :

$$U_E = 2\varepsilon \times \zeta \times \frac{f(ka)}{3 \times \eta}$$

où  $U_E$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  sont respectivement la mobilité, la constante diélectrique, le potentiel zêta et la viscosité respectivement.  $f(ka)$  est la fonction de Henry ( $f(ka) = 1$  ou  $1,5$ ).

La mesure du potentiel zêta nous a permis de déterminer le point isoélectrique PIE (noté aussi Point of Zero Charge, PZC). Les mesures ont été effectuées pour des solutions colloïdales d'oxyde de cérium à différents pH.



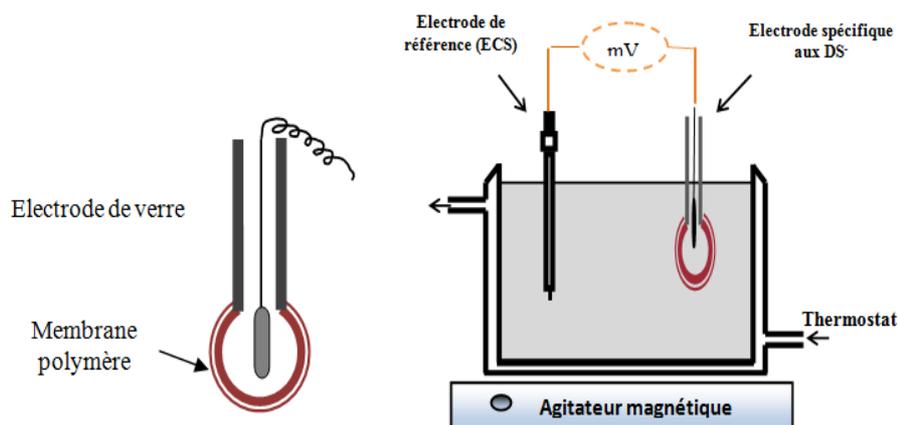
**Figure II-8 :** Schéma de mesure d'un zétamètre (a), Cellule de mesure électrophorétiques (b)

### II-1-9 Electrode spécifique (ou sélective) aux ions Dodécyl Sulfate ( $DS^-$ )

L'électrode spécifique à une espèce « i » est une électrode indicatrice de l'existence de cette espèce en solution. Elle permet en outre la détermination de sa concentration. L'électrode spécifique la plus connue et la plus répandue est évidemment l'électrode pH indicatrice des protons  $H^+$ . D'autres électrodes spécifiques aux ions (nitrates, chlorures...) ont été conçues afin de suivre leur concentration en solution moyennant généralement la mesure d'une

différence de potentiel. L'élément clé dans ce type d'électrode sélective est la membrane porteuse de l'ion concerné. Elle peut être basée sur du PVC ou d'autres résines polymériques plastifiantes.

Dans notre travail, nous avons utilisé une électrode spécifique à l'ion Dodécyl Sulfate ( $DS^-$ , anion tensioactif) conçue au laboratoire LISE par Mme M. TURMINE. L'électrode est à la base une électrode classique de verre qui a été modifiée par une membrane polymère contenant principalement un transporteur (Cétyl Triméthyl Ammonium Dodécyl Sulfate CTADS) comme indicateur des  $DS^-$ , du Polysiloxane PS124, CAF3 (Rhodorsil), Aérosil 300. Le principe de fonctionnement de cette électrode est le suivant (voir Figure II-9). Dès que cette électrode est immergée dans une solution contenant des  $DS^-$  libres, elle prend un potentiel. La différence de potentiel est mesurée par rapport à une électrode de référence (une Electrode au Calomel Saturé (ECS) dans notre cas).



**Figure II-9** : Schéma simplifié de l'électrode spécifique et du montage de mesure

L'analyse thermodynamique prévoit qu'un potentiel membranaire s'établit de telle sorte que :

$$\tilde{\mu}_{DS_{int}^-} = \tilde{\mu}_{DS_{ext}^-}$$

En développant les deux membres de l'équation, on aura :

$$\mu_{int}^0 + RT \ln(a)_{int} + zF\varphi_{int} = \mu_{ext}^0 + RT \ln(a)_{ext} + zF\varphi_{ext}$$

$$(\varphi_{int} - \varphi_{ext}) = \frac{\mu_{ext}^0 - \mu_{int}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a)_{ext}}{(a)_{int}}$$

$$\Delta\varphi_{(mb)} = Cte + \frac{RT}{zF} \ln(a)_{ext} \quad (\text{puisque } (a)_{int} \text{ est constante})$$

On aura au final :

$$\Delta E = Cte' + \frac{RT}{zF} \text{Ln}(a)_{ext}$$

Tel que :

$\tilde{\mu}_{DS^-int}$ ,  $\tilde{\mu}_{DS^-ext}$ ,  $\mu_{int}^0$ ,  $\mu_{ext}^0$ ,  $\varphi_{int}$  et  $\varphi_{ext}$  sont les potentiels électrochimiques, chimiques standards et électriques du  $DS^-$  dans la membrane et dans la solution respectivement.

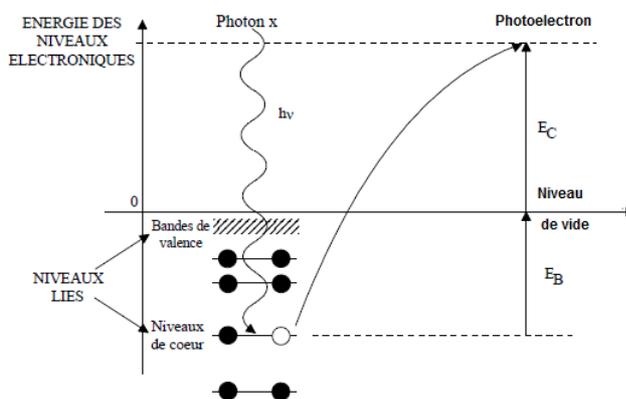
$(a)_{int}$  et  $(a)_{ext}$ : activités de  $DS^-$  à l'intérieur de la membrane et au sein de la solution respectivement.

Cette équation simplifiée s'avère d'un grand intérêt car elle relie directement le potentiel mesuré ( $\Delta E$ ) à la concentration de l'espèce ( $DS^-$ ) libre en solution, ce qui nous permettra de suivre la concentration du  $DS^-$  à tout moment et de prévoir le comportement de nos solutions micellaires et/ou colloïdales.

### II-1-10 Spectroscopie de Photoélectron X (XPS)

La Spectroscopie à Photoélectrons X (XPS) est une technique basée sur l'effet photo-électrique. Elle consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photo-émis lors de l'irradiation par un faisceau mono-énergétique de photons X.

**Figure II-10 :** Diagramme énergétique de la photo émission



Les électrons des couches de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  (sur la figure II-10) peuvent être extraits. Le spectre des énergies de liaisons ( $E_L$ ) des  $e^-$  de cœur est spécifique d'un atome, ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes possédant des  $e^-$  de cœur sont détectables (sauf H et He).

On aura donc

$$E_L = h\nu - E_c$$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des  $e^-$  du cœur. Leur émission donne des pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature des atomes, alors que l'information chimique (notamment le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements des pics XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valences.

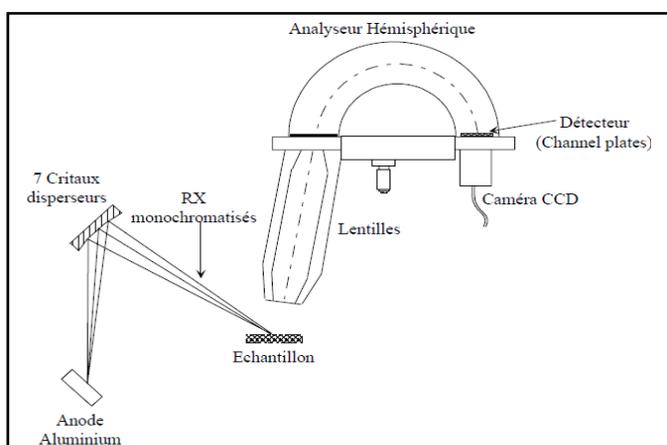
La technique nécessite l'emploi de l'ultravide ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mbar) afin d'éviter les  $e^-$  diffusés par l'atmosphère résiduelle. Différentes surfaces peuvent être analysées, notamment les métaux, les céramiques, les semi-conducteurs, les matériaux composites, les polymères et les biopolymères.

Le spectromètre est constitué de :

- Une source de rayons X, qui est généralement une anode recouverte d'aluminium ou de magnésium qui, par irradiation X permet d'émettre les raies  $K\alpha$  (1486.6 eV et 1253.6 eV respectivement). Cette source est souvent couplée à un monochromateur dont la fonction est d'éliminer les raies satellites afin d'améliorer les performances spectrales de l'appareil.
- Un analyseur qui joue le rôle d'un filtre, permettant de mesurer l'énergie cinétique des  $e^-$ . L'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante est le plus répandu.
- Un système de détection des  $e^-$  assuré par un multiplicateur de type Channeltron ou Channelplate, placé après la fente de sortie de l'analyseur.

Enfin, la majorité des spectromètres XPS sont équipés d'un canon à  $e^-$  utilisé dans le cas d'analyse des surfaces non conductrices (isolantes).

L'analyse de nos échantillons a été réalisée en utilisant un spectromètre (ESCALAB 250-iXL).



*Figure II-11 : Principe de fonctionnement d'un microscope XPS*

## ***II-1-11 Méthodes électrochimiques***

### ***II-1-11-1 Chronopotentiometrie (CP)***

La Chronopotentiométrie consiste à suivre le potentiel d'un système électrochimique en fonction du temps. Ce suivi temporel peut se faire pour deux conditions différentes de courant : soit en imposant un courant constant non nul, ce qui présente un intérêt principal dans les processus d'électrodépôt, notamment de polymères conducteurs, soit en se plaçant à courant nul où aucune perturbation n'est apportée au système. On parle dans ce cas de potentiel de circuit ouvert, ou PCO (appelé aussi potentiel de corrosion dans une situation de corrosion). La mesure du PCO permet d'avoir une idée sur le comportement de la surface dans un milieu donné (cas de corrosion, de formation de couches passives, autres).

### ***II-1-11-2 Chronoampérométrie (CA)***

La chronoampérométrie consiste à enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel imposé constant. Cette méthode permet notamment de produire des dépôts adhérents d'épaisseur maîtrisée. Le calcul de l'aire sous une courbe I-t nous permet de remonter à la charge du dépôt et par conséquent à l'épaisseur des films en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{M \times i \times t}{nF} = \frac{M \times Q}{nF} = \rho \times S \times e$$

d'où

$$e = \frac{MQ}{nF\rho S}$$

Avec :

e : épaisseur du dépôt (cm)

M : masse molaire de l'espèce déposée (g.mol<sup>-1</sup>)

Q : charge faradique (C).

N : nombre d'e<sup>-</sup> mis en jeu dans le processus

F : constante de Faraday (96 500 C.mol<sup>-1</sup>)

ρ : masse volumique du matériau déposé (g.cm<sup>-3</sup>).

S : surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>).

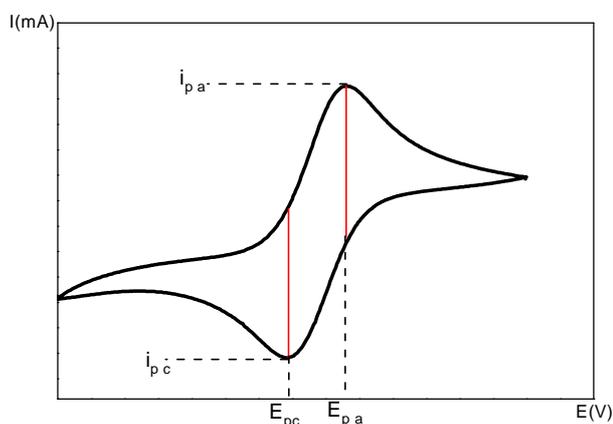
### II-1-11-3 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique dans laquelle on impose un potentiel qui varie linéairement dans le temps  $E(t)$  et où l'on enregistre l'évolution du courant au cours du temps  $I(t)$  [7]. Les courbes voltampérométriques ou voltampérogrammes  $I=f(E)$  obtenus nous renseignent sur les différents processus électrochimiques mis en jeu.

L'évolution du potentiel appliqué s'écrit :  $E = E_i + v_b(t)$

où  $v_b$  représente la vitesse de balayage,  $v_b = \frac{dE}{dt}$  (V/s).

De telles courbes nous indiquent notamment les valeurs des courants et des potentiels des pics anodiques et cathodiques ( $I_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$  respectivement).



**Figure II-12 :** Exemple de voltampérogramme.

De plus, les tracés de  $I_p = f(V)^{1/2}$  ou de  $E_p = f(\log V)$  peuvent nous apporter des renseignements sur les processus électrochimiques et les mécanismes des réactions se déroulant à la surface de l'électrode, ainsi que sur leur cinétique.

Si le tracé de  $I_p = f(V)^{1/2}$  est une droite passant par l'origine, la réaction de transfert de charge est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive.

Par contre, si le tracé  $I_p = f(V)^{1/2}$  est une courbe concave, alors le transfert de charge est accompagné d'un phénomène d'adsorption. Dans le cas où la courbe est convexe cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

Par ailleurs, si le tracé  $E_p = f(\log V)$  est une droite de pente nulle, la réaction est alors rapide.

#### ***II-1-11-4 ac-électrogravimétrie***

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) utilisée jusque là pour étudier et distinguer les processus chimiques et électrochimiques selon leurs cinétiques s'avère incapable de discerner et d'identifier la nature des espèces transférées au cours de ces processus. C'est pourquoi une nouvelle technique dite «ac-électrogravimétrie» a été mise au point au LISE. Le principe de la méthode est d'introduire une fonction de transfert électrogravimétrique ( $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ ) mesurée par l'intermédiaire d'une microbalance à cristal de

quartz en parallèle à une mesure classique d'impédance électrochimique ( $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ ). Ceci permet

d'obtenir une description complète du processus électrochimique ainsi que des échanges d'ions et de solvant entre un film électroactif et la solution avec laquelle il se trouve en contact. Actuellement, seuls deux groupes (en France et en Corée) utilisent cette technique.

Le principe de la mesure est analogue à celui de l'impédance électrochimique. Un signal de perturbation sinusoïdal de faible amplitude ( $\Delta E$ ) appliqué au système peut entraîner des variations de la masse ( $\Delta m$ ) du film déposé sur le quartz d'une microbalance, ce qui permet la mesure d'une fonction de transfert électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ . Ces mesures sont couplées

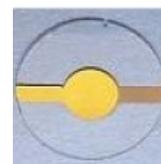
aux mesures de l'impédance électrochimique  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ . La figure (II-13) représente les circuits

équivalents ainsi que les fonctions de transfert électrogravimétrique pour différentes interfaces électrode/film/solution dans le cas où l'échange s'effectue avec une seule espèce [8] ou deux espèces [9], où  $R_s$  est la résistance de la solution,  $C_d$  est la capacité de la double couche électrique à l'interface électrode/film ou film/solution,  $R_{ct}$  est la résistance de transfert de charge et  $Z'$  est l'impédance liée au transfert de charge dans le film. Nous reviendrons plus en détails au calcul de la fonction de transfert électrogravimétrique dans le chapitre présentant les résultats obtenus à l'aide de cette technique.

La microbalance à cristal de quartz (MBCQ en français ou QCM en anglais) ou « transducteur piézoélectrique », élément principal du montage des mesures ac-électrogravimétriques, est un dispositif de très haute précision permettant de mesurer des variations de fréquences résultant des variations de masse à la surface du quartz. Le fonctionnement d'une QCM est basé sur la 'piézoélectricité' définie comme étant la capacité de certains matériaux à convertir une

contrainte mécanique en un signal électrique et inversement. Le quartz de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , d'origine naturelle ou synthétique est le matériau (cristal) piézoélectrique le plus connu.

Le cristal de quartz que nous avons utilisé dans nos mesures est taillé sous forme de disque de 14 mm de diamètre. Sur chacune des faces du disque est déposée par évaporation sous vide un disque d'or de 5 mm de diamètre ainsi qu'une patte tous les deux d'une épaisseur de 200 à 300 nm.



En 1959, Sauerbrey [10] a établi une équation dans laquelle la fréquence d'oscillation varie dans le sens inverse de la masse. Cette équation s'écrit :

$$\Delta f_m = -k_{th}^s \times \Delta m = -\frac{2f_0^2}{Sn\sqrt{\mu\rho}} \times \Delta m$$

$\Delta f_m$  : variation de fréquence de la microbalance (Hz)

$f_0$  : fréquence de la microbalance dans l'air (Hz)

$S$  : surface des électrodes d'or déposées sur le quartz ( $\text{cm}^2$ )

$\mu$  : module du cisaillement du quartz ( $2.947 \cdot 10^{10} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ )

$\rho$  : densité du quartz ( $2.648 \text{ g.cm}^{-3}$ )

$n$  : numéro de l'harmonique

$k_{th}^s$  : sensibilité théorique de la microbalance (elle vaut  $16.7 \cdot 10^7 \text{ Hz.g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  pour une microbalance opérant à 9 MHz).

Afin de travailler dans un milieu électrolytique tout en restant dans le domaine de validité de l'équation de Sauerbrey, nous avons veillé à limiter les effets viscoélastiques liés à la viscosité et la densité des solutions ainsi qu'à la viscoélasticité du film déposé. Pour cela, nous avons synthétisé des films d'épaisseur sub-micronique pouvant être considérés comme des couches acoustiquement fines.

Le montage de microbalance à cristal de quartz (Figure II-14) que nous avons utilisé ainsi que les logiciels pilotes sont entièrement développés au laboratoire LISE.

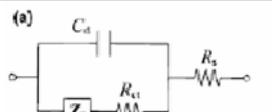
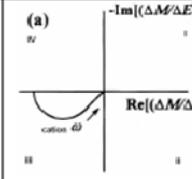
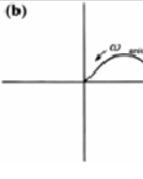
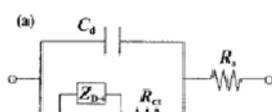
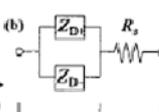
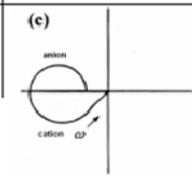
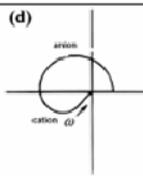
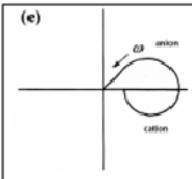
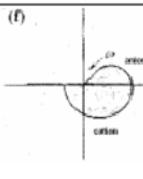
	Circuit équivalent de Randles modifié	Fonction de transfert électrogravimétrique
Une espèce anion ou cation (solvaté ou non)	<p>(a) </p> <p>(b) </p> <p><math>C_d=0</math> <math>R_{ct}=0</math></p> <p><math>\Delta E^t</math> <math>\Delta E</math></p>	<p>(a) </p> <p>(b) </p>
Deux espèces Anion et cation (solvaté ou non)	<p>(a) </p> <p>(b) </p> <p><math>C_d=0</math> <math>R_{ct}=0</math></p> <p><math>\Delta E^t</math> <math>\Delta E</math></p>	<p>(c) </p> <p>(d) </p> <p>(e) </p> <p>(f) </p>

Figure II-13: Circuits équivalents (Randles) modifiés et diagramme de fonction de transfert électrogravimétrique pour une espèce[8] et deux espèces[9] participant à la compensation de charge.

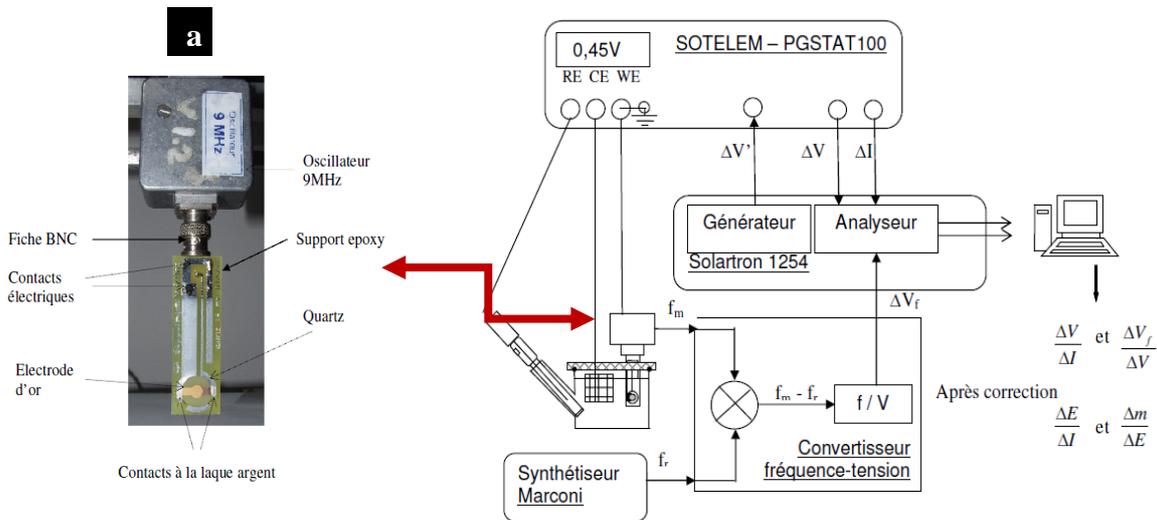


Figure II-14 : Montage de Quartz couplé à un oscillateur 9MHz (a), Dispositif expérimental des mesures ac-électrogravimétriques(b).

## II-2 Procédures et modes expérimentaux

### II-2-1 Produits chimiques

Les nanoparticules de CeO<sub>2</sub> ont été élaborées par voie de précipitation et les couches minces composites PPy/CeO<sub>2</sub> NPs ont été déposées par voie électrochimique (potentiostatique, potentiodynamique ou galvanostatique) dans des milieux électrolytiques différents.

Excepté le pyrrole, tous les produits nécessaires pour ces synthèses sont de grade analytique et ont été utilisés sans purification préalable. Toutes nos solutions ont été préparées dans de l'eau bi-distillée. Toutes les solutions électrolytiques contenant des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> ont été soumises aux Ultrasons pendant 5 à 10 minutes avant de lancer les manipulations de synthèses électrochimiques des composites PPy/CeO<sub>2</sub> NPs, mais aussi dans la partie UV-Visible et électrode spécifique aux DS<sup>-</sup>.

Le monomère Pyrrole a été distillé, soumis à un barbotage d'azote et conservé au réfrigérateur à des températures inférieures à 5°C.

Le tableau II-1 résume les caractéristiques des produits utilisés.

<i>Produit</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Pureté</i>	<i>Masse molaire (et densité dans le cas des liquides)</i>
Nitrates de cérium III Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Aldrich		434.23 g/mol
Hydroxyde d'ammonium (NH <sub>4</sub> OH)	Prolabo	40%	35.05 g/mol <b>0.88 Kg/l</b>
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	VWR	97%	46 g/mol
Pyrrole ( <b>Pyr</b> , C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N)	VWR	97%	67.09 g/mol, <b>0.97 kg/l</b>
Acide perchlorique (HClO <sub>4</sub> )			100.46 g/mol, <b>1.67 kg/l</b>
Perchlorate de sodium (NaClO <sub>4</sub> )			140.46 g/mol
Para-Toluène sulfonate de tetra-éthyl amonium ( <b>N(Et)<sub>4</sub>Tos</b> , C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> NSO <sub>3</sub> )			301.45 g/l
Dodécyl-Sulfate de Sodium ( <b>SDS</b> , C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na)	VWR		288.83 g/mol
Tetra Oxalate de Potassium ( <b>PTO</b> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> K. 2 H <sub>2</sub> O)	VWR		254.19 g/mol
Chlorure de sodium (NaCl)	VWR		58.5 g/mol

*Tableau II-1 : Caractéristiques générales des produits utilisés.*

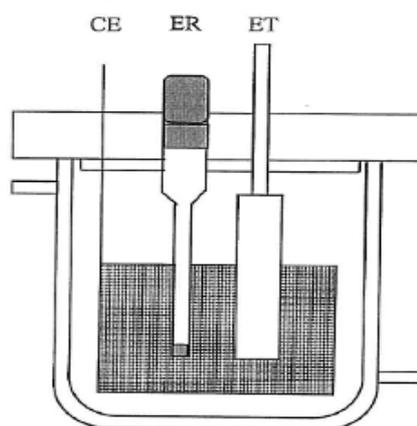
## ***II-2-2 Appareillages et Cellule électrochimiques***

### ***II-2-2-1 Appareillages***

Toutes nos études et investigations électrochimiques (CA, CP, CV et SIE) ont été effectuées sur deux types de potentiostat/Galvanostat : le premier est un potentiostat de marque **AUTOLAB PGSTAT20** commandé par un logiciel **GPES** de la société Hollandaise ECO CHEMIE, et le second est un bi-potentiostat **VSP** de marque BIO-LOGIC, piloté par un logiciel **EC-Lab**.

### ***II-2-2-2 Cellule électrochimique***

Le montage employé pour les mesures électrochimiques est un montage classique : une cellule à trois électrodes comprenant une électrode de travail (ET), une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) et une électrode de référence (ER).



**Figure II-15 :** Cellule électrochimique à trois électrodes

#### ***a- L'électrode de travail***

Selon les besoins expérimentaux, nous avons utilisés différents types d'électrodes de travail. Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes servi d'électrodes de platine (massif ou sous forme de couche mince déposée par évaporation sous vide (sputtering) sur du mica). Dans la deuxième partie dédiée à l'application des films composites à la protection contre la corrosion, nous avons utilisé des électrodes de fer (Goodfellow) sous forme cylindrique de 5 mm de diamètre ( $S \approx 0.2 \text{ cm}^2$ ) présentant une composition massique de 99.99 % en Fe contenant des traces (à des teneurs inférieures à 5 ppm) de Ag, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni et Si.

Afin d'éviter toute infiltration de l'électrolyte vers le pourtour des échantillons de Fer, nous avons pris le soin de déposer par cataphorèse une fine couche de peinture, séchée et réticulée dans une étuve à une température de 180°C. Ces électrodes sont ensuite enrobées dans une résine époxy de sorte que seule la section droite soit exposée à la solution.

Avant chaque électrodépôt, ces électrodes sont polies mécaniquement au papier abrasif (SiC / 600-4000) afin d'avoir une surface miroir. Par la suite, ces électrodes sont rincées à l'eau sous ultrasons et séchées à l'air comprimé.

Concernant les mesures ac-électrogravimétriques, nous avons utilisé comme électrode de travail des quartz de fréquence de résonance de 9 MHz surmontés de couches d'or et fixés sur un support de type circuit imprimé. Une laque d'argent est utilisée pour assurer les contacts électriques et une colle de silicone pour isoler ces contacts de la solution. Le dispositif est relié à un oscillateur (9 MHz) développé au LISE.

#### ***b- La contre électrode (CE)***

La contre-électrode utilisée est une grille de platine (Aldrich 99,9 %) de grande dimension afin de ne pas influencer le comportement de l'électrode de travail.

#### ***c- L'électrode de référence (ER)***

Nous avons utilisé deux sortes d'électrode de référence. Pour la synthèse des composites sur platine, nous avons utilisé une électrode Ag/AgCl (0.221 V/ESH). Par contre dans la deuxième partie (synthèse sur fer), et pour des raisons liées à la corrosion, nous avons évité l'utilisation de toute électrode de référence contenant des ions Cl<sup>-</sup>. Par conséquent, une électrode saturée aux sulfates (ESS, 0.658V/ESH) a été utilisée. Il est à noter, que pour éviter la précipitation du KDS produite par le contact entre K<sup>+</sup> provenant du K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de l'électrode de référence et le DS<sup>-</sup> des solutions électrolytiques de synthèse, nous avons muni la référence d'une allonge terminée par une jonction Agar/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les potentiels relevés lors tests de corrosion menés dans une solution de NaCl 3% (en masse) ont été portés par rapport à une électrode au Calomel Saturé (ECS, 0.242 V/ESH). Néanmoins, et afin de faciliter la lecture de cette partie (corrosion), nous avons exprimés toutes les valeurs de potentiel par rapport à une ESS.

### ***II-2-2-3 Tests de corrosion***

Les films de polypyrrole (contenant ou non de l'oxyde de cérium) synthétisés sur le Fer ont été rincés à l'eau distillée, séchés à l'air comprimé, puis une fine couche de vernis a été déposée sur le contour du film afin d'éviter toute attaque corrosive latérale par la solution via l'interface fer/isolant. Par la suite, ces électrodes sont immergées dans une solution corrosive constituée de NaCl 3%.

Le potentiel à circuit ouvert (PCO) par rapport à une ECS de ces électrodes a été suivi en fonction du temps en utilisant un multimètre multi-canaux de type **Keithley 2000**. Des logiciels de lecture et de conversion développés au LISE ont permis l'acquisition multiple et le traitement des données.

### ***Références du chapitre II***

- [1] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, *International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).*
- [2] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction, Second ed. Wiley, New York, 1978.*
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-31
- [4] S. Saitzek, *Thèse de L'université de Toulon – Var (2003).*
- [5] N. Teneze, *Thèse de L'université de Limoges (2001).*
- [6] B. Agius, L. Bosio et A. Hugo- le Goff, *Interaction photons-surface, surfaces, interfaces et films minces, Ed DUNOD, 1990, Paris, p.398-410.*
- [7] C. Gabrielli, *Electrochimie interfaciale 2004/2005*
- [8] H. Yang, J. Kwak, *J. Phys. Chem. B* 101 (5)1997, 774
- [9] H. Yang, J. Kwak, *J. Phys. Chem. B* 102 (11)1998, 1982
- [10] G. Sauerbrey. The use of a quartz crystal oscillator for weighing thin layers and microweighing applications. *Z. Phys*, 155 (1959) 206

---

*CHAPITRE III*

*SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES  
NANOPARTICULES DE CeO<sub>2</sub>*

---

## ***Introduction***

Parce que l'effet de dimensionnalité et l'effet de surface confèrent aux nanomatériaux des propriétés originales et spécifiques différentes de celles du même matériau à grande échelle, nous nous proposons dans cette partie de synthétiser des particules d'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub> ou cérine) pur et de taille nanométrique.

Dans le Chapitre I, nous avons exposé les différents procédés possibles afin de synthétiser des nanoparticules (NPs) de CeO<sub>2</sub>. Parmi ces procédés, figurent les méthodes hydrothermales, solvothermales sub/supercritiques, ou fondées sur des microémulsions, des décompositions thermiques, des procédés sol-gel, des dépôts électrochimiques, ou encore des procédés de spin coatings ou de précipitations. Il faut noter que chacune de ces techniques possède ses avantages et ses inconvénients. Parmi les majeurs inconvénients, nous pouvons citer des conditions contraignantes et critiques de température et de pression, des montages spécifiques onéreux, des durées de synthèse très longues qui dépassent plusieurs heures, voire plusieurs jours, ou encore des sels précurseurs chers. Tous ces inconvénients, et surtout des coûts de mise en œuvre assez élevés de certains procédés limitent leur utilisation et les rendent difficilement transposables à grande échelle. C'est pourquoi un intérêt accru a été accordé aux méthodes dites de chimie douce, qui en l'occurrence, elles, nécessitent de moindres dépenses énergétiques.

Dans notre travail, nous avons opté pour la méthode de précipitation conventionnelle qui constitue une des méthodes les plus répandues de la chimie douce et présente par ailleurs plusieurs avantages notamment sa simplicité et sa facilité à mettre en œuvre, des températures de synthèse proches de l'ambiante, de courtes durées de synthèse, l'utilisation de sels précurseurs peu coûteux, des rendements conséquents, un contrôle de la taille et dans certains cas de la morphologie très satisfaisants pour les particules obtenus.

Le principe de la précipitation consiste à réaliser une réaction entre deux phases liquides afin d'obtenir un composé insoluble. Les sels précurseurs couramment utilisés sont les nitrates, les sulfates, les chlorures, les oxalates, auxquels on ajoute une solution basique (alcaline) pour former des précipités sous forme d'hydroxydes.

Les étapes intervenant dans la précipitation sont essentiellement :

- 1- La nucléation : qui correspond à la génération (naissance) du précurseur apte à se condenser
- 2- La croissance du germe par condensation

Maitriser la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant plusieurs paramètres tels que : la concentration et la nature du précurseur, le pH ou la température [1,2]

### ***III.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Cérium:***

Un sel précurseur à base de nitrate de cérium présentant une forte solubilité dans l'eau et dans un mélange eau/éthanol a été utilisé dans notre procédure qui se présente comme suit :

A une solution aqueuse de nitrate de cérium de concentration 0,2 M portée à température constante (30 °C) et sous agitation, on ajoute goutte à goutte un excès d'une solution NH<sub>4</sub>OH de concentration 3 M jusqu'à atteindre un pH voisinant 9,5 afin de s'assurer de l'oxydation totale des cations Ce<sup>3+</sup> en cations Ce<sup>4+</sup>.

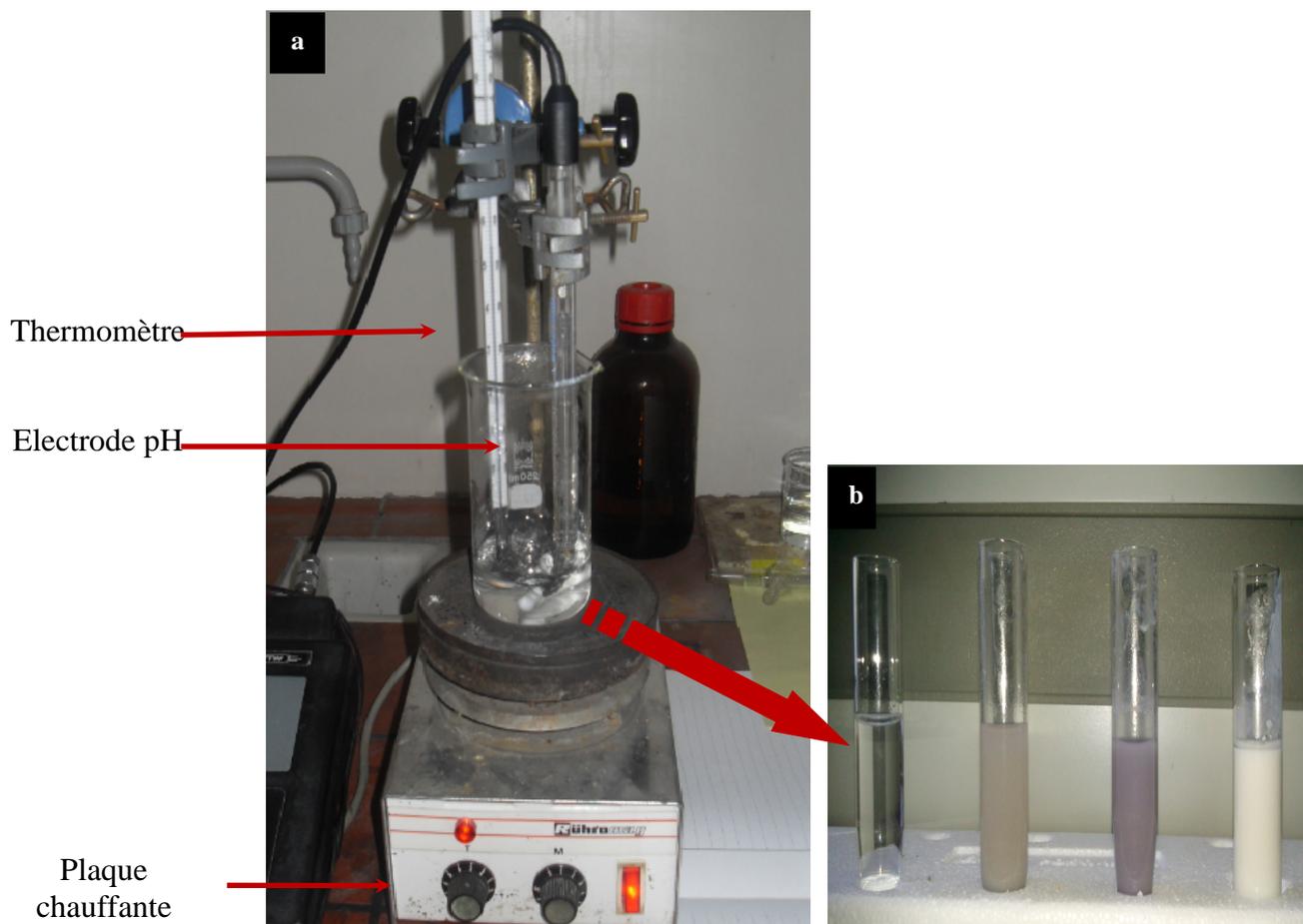
Dès l'ajout des premières gouttes de NH<sub>4</sub>OH, un précipité brun de Ce(OH)<sub>3</sub> commence à se former, en raison de sa très faible constante de solubilité. Il est à noter que cette première étape est très importante dans la formation des germes qui, après croissance, donneront naissance aux nanoparticules d'oxyde de cérium.

Au fur et à mesure qu'on ajoute du NH<sub>4</sub>OH, la solution devient de plus en plus basique et sa couleur vire au violet, caractéristique de la formation de Ce(OH)<sub>4</sub>. Par la suite, et au bout de 90 mn, l'hydroxyde de Ce<sup>4+</sup> commence à se transformer par hydrolyse/déprotonation [3] en oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>) caractérisé par une couleur jaunâtre. La réaction est terminée au bout d'environ 2 heures. Le pH est alors aux alentours de 7,5.

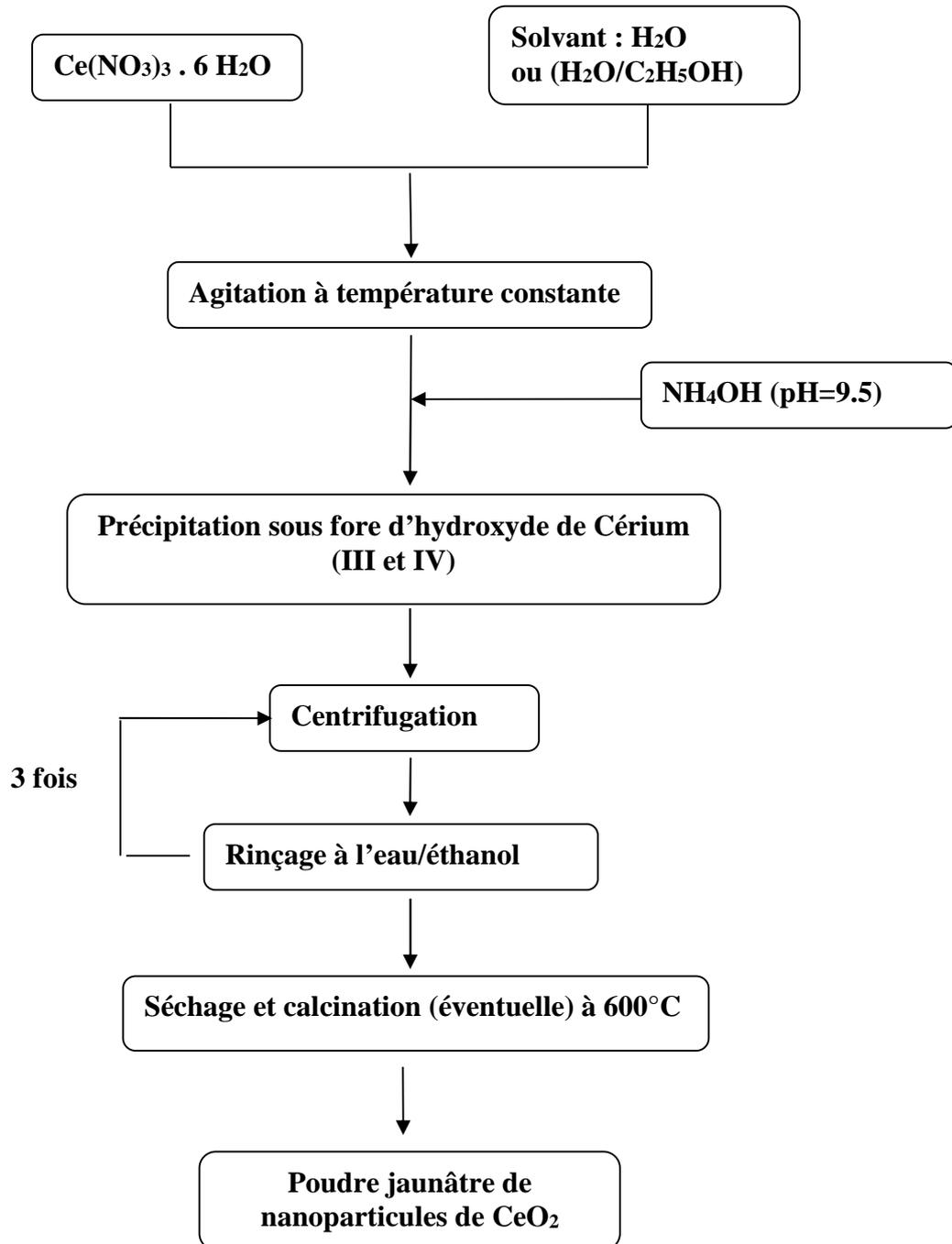
Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, lavé trois fois alternativement à l'eau et à l'éthanol, puis séché dans une étuve à 60°C durant une nuit. Par la suite, un traitement thermique (calcination à 600°C) a été appliqué pour une partie de ces poudres.

La calcination des poudres a été effectuée dans un four de marque **NEYTECH Qex** piloté par un logiciel fourni par le constructeur. Ce four muni d'une pompe à vide permet aussi de faire des recuits sous vide et peut atteindre des températures allant jusqu'à 1400 °C.

Des photos du montage utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium, des prélèvements effectués au cours de ces différentes étapes (correspondants aux changements de coloration de la solution) ainsi que l'organigramme de la synthèse sont représentés sur les figures (III-1 a et b) et (III-2) suivantes.



**Figure III-1:** Montage utilisé pour la synthèse des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  (a), Photos de ses différentes étapes de formation (b)



*Figure III-2 : Organigramme de synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium*

### III.2. Résultats et Discussions

La formation de l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> par la méthode de précipitation nécessite plusieurs réactions intermédiaires. Dès l'ajout des premières gouttes de NH<sub>4</sub>OH, une précipitation immédiate de Ce(OH)<sub>3</sub> caractérisée par une couleur brune est observée. Ceci est dû au produit de solubilité extrêmement faible de cet hydroxyde ( $K_s : 7.10^{-21}$ [4]). Par la suite, les ions Ce(III) sont oxydés en Ce(IV) hydraté dans un milieu basique [3], puis ces ions sont hydrolysés pour former des complexes de type  $[Ce(OH)_x(H_2O)_y]^{(4-x)+}$ [5,6]. A cette étape, la couleur de la solution devient violette, et son pH chute de 9,5 à 7,5 indiquant qu'une quantité considérable d'OH<sup>-</sup> a été consommée. Il est à noter que la concentration en hydroxyle, et par conséquent le pH de la solution, jouent un rôle primordial dans la supersaturation du précipité initial [7] et favorise l'oxydation du Ce(III) en Ce(VI) [6,7], comme le montre la réaction globale de formation de l'oxyde suivante [8] :



Dans son travail, Zhou *et al.* [9] rapportent l'effet de l'ordre du versement « sel dans le précipitant (SIP) » ou « précipitant dans le sel (PIS) » sur la nucléation et la croissance de Ce(OH)<sub>3</sub>. En effet, des tailles plus fines et un moindre degré d'agglomération ont été obtenus à l'issue du procédé SIP pour lequel le pH initial est très élevé.

A la fin du procédé, la solution devient de couleur jaunâtre caractéristique de la formation de l'oxyde de cérium. Lors de cette étape, le complexe de Ce(IV) formé précédemment est déprotoné par les molécules d'eau pour former CeO<sub>2</sub> [3]. Le pH de cette solution varie peu, ce qui montre que la dissolution/recristallisation des particules a lieu à ce stade [10].

Nous nous intéresserons dans ce qui suit à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à l'issue des synthèses par la méthode de précipitation ainsi qu'aux caractérisations par Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Transmission (MET) et détermination des surfaces spécifiques par la technique de Brunauer-Emmet-Teller (BET) des différentes poudres obtenues.

L'effet de la nature du solvant et de la calcination sur la taille des nanoparticules sera discuté.

### III.2.1. Effet du solvant :

Le solvant est le milieu dans lequel s'effectue une réaction. Présent en large excès, un solvant ne doit pas, en principe, intervenir dans le mécanisme de la réaction. Cependant, plusieurs paramètres réactionnels se trouvent modifiés par les propriétés intrinsèques du solvant, notamment son moment dipolaire, les facteurs de solvatation ou encore sa constante diélectrique.

L'introduction d'un alcool de faible constante diélectrique ( $\epsilon$ ) dans le milieu de synthèse par précipitation constitue une nouvelle approche de synthèse de particules d'oxyde. Un tel milieu peut modifier la thermodynamique du mécanisme réactionnel ainsi que la cinétique de la nucléation, qui à son tour influe sur la taille des particules.

En effet, plusieurs travaux [11-13] rapportent l'effet direct de la propriété diélectrique d'un mélange eau/alcool sur les vitesses de nucléation et de croissance des oxydes tels que TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Chen [8] a utilisé une série d'alcools comprenant le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'éthylène glycol dans la préparation de l'oxyde de cérium. Il démontre que la constante diélectrique du solvant joue un rôle important sur la taille et la morphologie des particules. Dans ce même travail, des équations basées sur des considérations théoriques ont été établies afin d'aboutir à une relation finale qui relie la concentration de supersaturation et le rayon des particules à la constante diélectrique du solvant.

L'équation s'écrit :  $1/r = A + B/\epsilon$  (2)

Tel que : r est le rayon des particules,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant, A et B sont des constantes indépendantes de la nature du solvant.

Ainsi, la propriété diélectrique d'un solvant affecte non seulement la solubilité des sels mais aussi les interactions colloïdales entre les particules solides au sein de la solution. Ces interactions sont en grande partie à l'origine de la structure du produit final.

Lors de nos synthèses, nous avons utilisé un solvant constitué d'un mélange eau/éthanol de trois compositions différentes, à savoir (100/0), (50/50) et (30/70) (en rapports volumiques).

Les constantes diélectriques de l'eau et de l'éthanol sont respectivement 78,5 et 24,5 et celles des mélanges (eau/éthanol) pour différents pourcentages en éthanol peuvent être déterminées à partir de la courbes  $\epsilon = f(\% \text{ d'alcool})$  qui présente une allure linéaire [14].

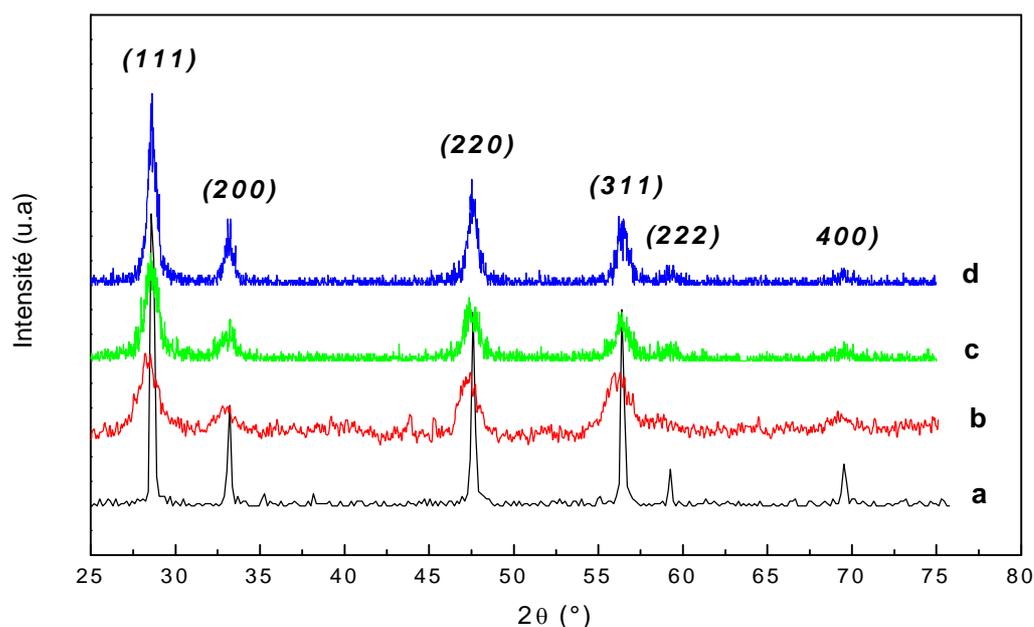
### III.2.1.1. Caractérisation par DRX :

Afin de vérifier la pureté de nos poudres et de mettre en évidence l'effet de la composition en éthanol dans le solvant de synthèse sur la taille des cristallites, une étude par DRX a été menée sur des poudres synthétisées dans un mélange eau/éthanol de trois compositions en volume différentes (100/0, 50/50 et 30/70).

L'analyse a été effectuée avec un pas de 0,02° par seconde dans un domaine angulaire ( $2\theta$ ) compris entre 25 et 85 degrés. A titre de comparaison un échantillon commercial de CeO<sub>2</sub> a été utilisé.

La figure (III-3) représente les diffractogrammes obtenus pour les différentes poudres notées comme suit : **(a)** poudre commerciale, **(b)** poudre synthétisée dans un mélange eau/éthanol (70/30), **(c)** synthétisée dans un mélange (50/50) et **(d)** synthétisée dans l'eau pure.

A première vue, nous constatons la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui indique d'ores et déjà que les échantillons sont cristallisés. Par ailleurs, les raies localisées aux angles ( $2\theta$ ) : 28,58°, 33,12°, 47,53°, 56,4°, 59,25° et 69,41° correspondent aux plans de diffractions (111), (200), (220), (311), (222) et (400) respectivement. Ces raies, très proches de celles de l'échantillon commercial, sont conformes aux données du fichier JCPDS (34-0394)[15] de la cérine pure (CeO<sub>2</sub>) possédant une structure cubique de type fluorine et appartenant au groupe d'espace Fm-3m, décrit précédemment (voir *Chapitre I*).



**Figure III-3** : Diagrammes de diffraction X des poudres de CeO<sub>2</sub> : **(a)** commerciale, et synthétisées dans un mélange (eau/éthanol) de composition : **(b)** (30/70), **(c)** (50/50) et **(d)** (100/0)

A partir des données de distance inter-réticulaires fournies par l'analyse DRX, nous avons calculé le paramètre de la maille ( $a_0$ ), sachant que pour une maille cubique on a :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Le tableau III.1 présente les résultats obtenus

<i>Echantillon</i> <i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>Plan</i> <i>correspondant</i>	(*)		
						Standard data (JCPDS: 34-0394)		
						$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (nm)	<i>hkl</i>
$d_{hkl}$ (Å°)	3,118	3,118	3,12	3,117	111	28.67	0.3114	111
	2,708	2,702	2,70	2,699	200	33.22	0.2695	200
	1,911	1,909	1,910	1,909	220	47.69	0.1905	220
	1,627	1,629	1,631	1,629	311	56.59	0.1625	311
	1,557	1,563	1,559	1,557	222	59.09	0.1562	222
Paramètre de la maille (Å°)	5,402	5,404	5,4	5,4	$a_0$ (JCPDS) 5,411	69.74	0.1347	400
						77.08	0.1236	331
						88.41	0.1105	422
						95.39	0.1041	511
						107.26	0.0957	440

**Tableau III-1** : Distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) mesurées par DRX et paramètres de la maille calculés pour les différentes poudres. (\*) Fiche JCPDS 34-0394 d'après [16].

D'après le tableau ci-dessus, nous constatons que les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  mesurées par DRX ainsi que le paramètre de la maille calculé pour nos échantillons sont très proches de ceux présentés dans les données standards (JCPDS 34-0394), ce qui confirme encore une fois que les poudres sont constituées de cériine pure.

Par ailleurs, et indépendamment de la fraction d'éthanol introduite dans le mélange de synthèse, nous observons que ces pics se superposent à ceux de l'échantillon de CeO<sub>2</sub> commercial. Autrement dit, la présence de l'éthanol peut changer (moduler) les propriétés physiques du milieu réactionnel sans pour autant intervenir dans l'arrangement de la structure cristallographique.

En revanche, nous constatons une variation au niveau de la largeur des raies, ce qui implique une évolution de la taille des cristallites. En effet, les diffractogrammes révèlent une

diminution de la largeur à mi-hauteur des pics (notamment le pic 111) quand le pourcentage volumique en éthanol diminue. Ainsi, la poudre synthétisée dans un solvant contenant 70% d'éthanol présente les raies les plus larges, tandis que la poudre commerciale présente la largeur à mi-hauteur la plus faible (pic plus fin et résolu). La formule de Scherrer qui s'écrit :

$$d_{DRX} = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

indique que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur. Plus la largeur à mi-hauteur est grande, plus petite est la taille des cristallites.

Nous avons utilisé cette formule qui nous a permis de calculer la taille des cristallites. Notons que les largeurs à mi-hauteur corrigées de la contribution de l'appareillage (valeurs de  $\beta$ ) ont été extraites à partir de la raie caractéristique la plus intense de la cérite (plan 111).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

<i>Echantillo</i> <i>n</i>	<i>(Eau/éthano</i> <i>l)</i>	<i>Position de la raie</i> <i>(2θ°)</i>	<i>Taille des cristallites d<sub>DRX</sub></i> <i>(nm)</i>
a	—	28,58	43,1
b	30/70	28,46	5,12
c	50/50	28,55	9,2
d	100/0	28,49	13

**Tableau III-2 :** Taille moyenne des cristallites en fonction de la composition du solvant

L'analyse des résultats obtenus montre qu'au fur et à mesure que la fraction en éthanol dans le mélange réactionnel diminue, la taille des cristallites augmente, ce qui met en évidence le rôle que joue le solvant par le biais de sa constante diélectrique (dans notre cas) sur la taille des particules.

### III.2.1.2. Caractérisation par MET :

L'effet de l'introduction d'un alcool dans le milieu de synthèse sur la taille et la morphologie des particules a été aussi mis en évidence par des observations au Microscope Electronique à Transmission. Des quantités appropriées d'oxyde ont été dispersées par ultrasons dans l'éthanol pur, versées sur une grille de cuivre recouverte de carbone poreux, puis séchées à l'air. La taille des particules a été estimée sur une moyenne de 100 particules.

La figure III.4 présente les images MET obtenues pour les différentes poudres.

La Figure III-4(a) montre l'image de la poudre commerciale où l'on distingue de gros agglomérats de grains possédant des morphologies très hétérogènes et une distribution de taille très large. La taille des particules varie entre 20 à 100 voire 200 nm.

Cependant, les images (b), (c) et (d) correspondant aux poudres synthétisées dans un mélange (eau/éthanol) de composition (30/70), (50/50) et (100/0) respectivement révèlent des particules de taille réduite, une géométrie plutôt homogène et uniforme, avec un léger taux d'agglomération.

Par ailleurs, nous constatons que la taille des particules augmente lorsque le pourcentage volumique de l'éthanol dans le mélange de synthèse diminue, ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par l'analyse DRX.

En effet, la synthèse dans un solvant contenant 70% d'éthanol aboutit à des particules de plus faibles dimensions qui présentent un diamètre variant entre 5 et 7 nm. Ces diamètres passent à 8-10 nm pour un solvant contenant 50% d'éthanol et à 12-15 nm dans l'eau pure.

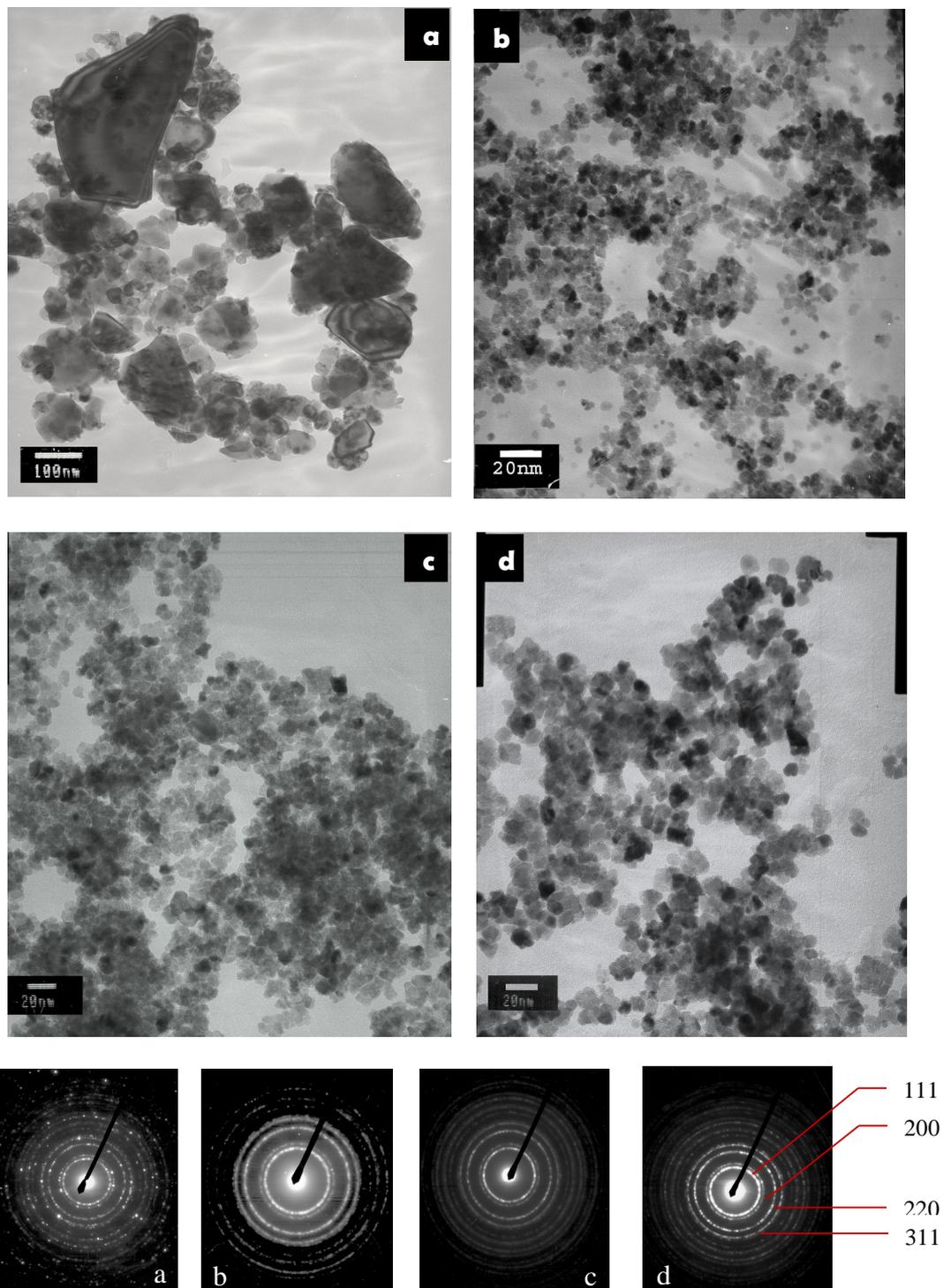
L'analyse des clichés de diffraction électronique montre des diagrammes de points qui se superposent à des diagrammes d'anneaux. La présence d'anneaux plus fins légèrement pointés sur les clichés (b), (c) et (d) témoigne que ces poudres sont bien cristallisées et possèdent de faibles dimensions.

Les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  mesurées, de l'ordre de 3,12, 2,71 et 1,91 Å avec des diamètres d'anneaux, de l'ordre de 12,9, 14,8 et 21 nm correspondent bien au plans de diffractions (111, 200 et 220) de la structure cubique à faces centrées de l'oxyde de cérium, ce qui corrobore les résultats de la DRX.

Rappelons que pour une structure cubique, la distance inter-réticulaire :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} ,$$

tel que 'a' est le paramètre de la maille, il vaut  $5,411 \text{ \AA}$  selon la fiche JCPDS 34-0394 correspondant à  $\text{CeO}_2$ .



**Figure III-4** : Images MET et clichés de diffraction électronique des poudres de  $\text{CeO}_2$  : commerciale (a), synthétisées dans un mélange (eau/éthanol) de composition : (30/70) (b), (50/50) (c) et (100/0) (d).

### III.2.1.3. Caractérisation par BET :

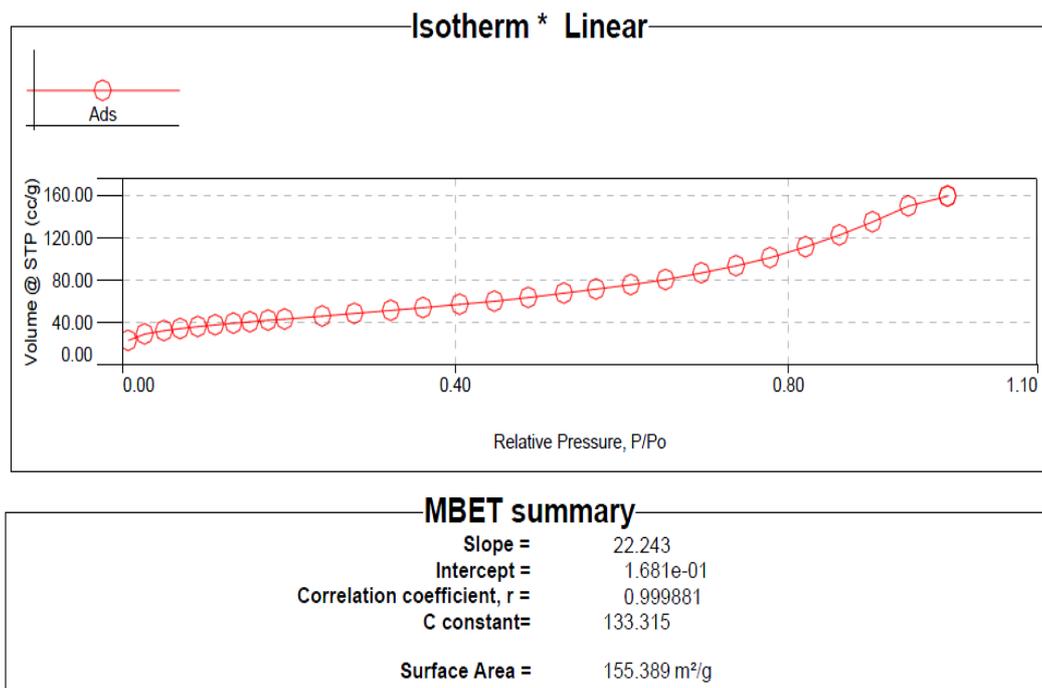
La surface (aire) spécifique des poudres d'oxyde a été mesurée par la technique d'adsorption d'azote à 77,3 K. La taille des particules ( $d_{BET}$ ) a été calculée à partir de l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET) en admettant que les particules sont sphériques et non poreuses:

$$d_{BET} = 6/\rho \cdot A \quad (4)$$

tel que :  $\rho$  est la masse volumique du solide, (7,28 g/cm<sup>3</sup> pour CeO<sub>2</sub> [17]),

A est l'aire spécifique mesurée par adsorption.

La figure suivante représente un exemple des courbes d'adsorption d'azote à 77,3 K obtenues dans la mesure de la surface spécifique.



**Figure III-5** : Courbe de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77.3K obtenue pour la poudre (b) préparée dans un mélange contenant 70% d'éthanol.

Le tableau III.3 résume les tailles ( $d_{BET}$ ,  $d_{DRX}$ ,  $d_{MET}$ ) déterminées par la technique BET, la Diffraction des rayons X et la Microscopie Electronique à Transmission respectivement.

<i>Echantillon</i>	<i>(Eau/éthanol)</i>	<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>d<sub>BET</sub> (nm)</i>	<i>d<sub>DRX</sub> (nm)</i>	<i>d<sub>MET</sub> (nm)</i>
a	—	—	—	43,1	60
b	30/70	155,4	5,3	5,12	7
c	50/50	83,8	9,9	9,2	10
d	100/0	61,5	13,4	13	15

**Tableau III-3 :** Comparaison des tailles moyennes des particules déterminées par BET, DRX et MET en fonction de la composition du solvant

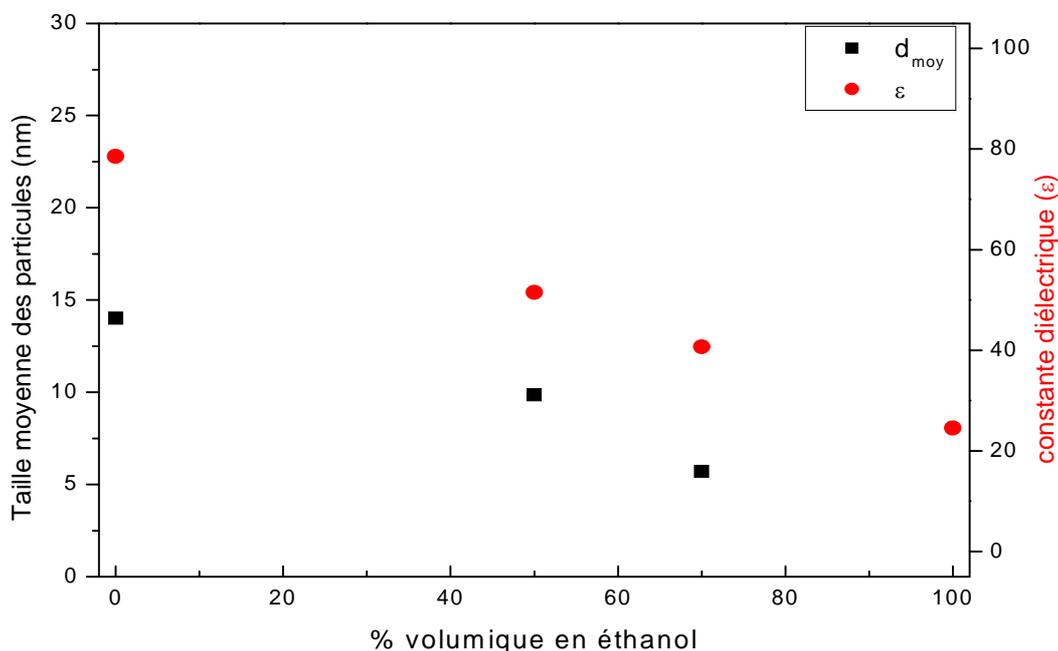
Les résultats portés sur ce tableau montrent que la poudre (b) est caractérisée par la surface spécifique la plus élevée. Cette dernière diminue en abaissant la fraction d'éthanol dans le solvant de synthèse. La taille des particules varie dans le sens contraire de la surface spécifique (selon l'équation 3). Par ailleurs, les tailles déterminées par les trois techniques pour les poudres synthétisées sont très proches, ceci implique que ces particules sont monodisperses et primaires. La légère différence est vraisemblablement due à un faible taux d'agglomération.

Sur la Figure III-6, nous avons porté la taille moyenne des particules et les valeurs de la constante diélectrique du milieu réactionnel en fonction du pourcentage volumique en éthanol dans le solvant.

A partir de cette courbe, nous constatons que la taille des cristallites ainsi que la constante diélectrique du milieu diminuent lorsque la composition en éthanol dans le mélange réactionnel augmente. Autrement dit, la taille des cristallites varie dans le même sens que la constante diélectrique, et ce, conformément à ce que prévoit l'équation (2).

Des résultats similaires ont été rapportés par Chen *et al.* [8].

**En conclusion :** L'introduction de l'éthanol dans le solvant de synthèse par précipitation permet de moduler la constante diélectrique de milieu et favorise ainsi la réduction de la taille des particules. Par conséquent, dans cette nouvelle approche de synthèse, il suffit d'ajuster la fraction d'alcool introduite pour aboutir à des particules présentant la taille désirée.



*Figure III-6 : Evolution de la taille moyenne des particules et de la constante diélectrique du solvant en fonction du % volumique en éthanol*

### **III.2.2. Effet de la calcination :**

La calcination est un traitement thermique qui engendre une variété de propriétés structurale et de surface. Le procédé consiste à soumettre un matériau à des températures élevées (souvent supérieures à 200°C) dans le but d'obtenir des phases cristallines stables après le départ ou le réarrangement de certains groupements.

Sur la base d'analyses thermogravimétriques couplées à des analyses thermiques différentielles, plusieurs auteurs [18,19] montrent que la température optimale d'obtention de la cérine pure à partir des nitrates est aux alentours de 600°C, cette température correspondant à la décomposition des nitrates.

Afin de mettre en évidence l'effet de la calcination sur la granulométrie de nos poudres décrites précédemment (b, c et d) synthétisées dans un mélange éthanol/eau de trois compositions différentes (70/30, 50/50, 0/100) respectivement, nous avons effectué des traitements thermiques sous pression atmosphérique à une température de 600°C pendant 2 heures, permettant ainsi d'obtenir des poudres mieux cristallisées et exemptes de résidus

réactionnels (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>...) adsorbés sur leurs surfaces. Les échantillons correspondants sont notés b', c' et d' respectivement.

En outre, la poudre c synthétisée dans un mélange 50/50 a été soumise à un traitement thermique à 600 °C pendant 1 heure afin de voir l'effet de la durée de la calcination. L'échantillon correspondant est désigné c".

La caractérisation de ces poudres a été menée par Diffraction des rayons X, Microscopie Electronique à Transmission et par la méthode BET.

### ***III.2.2.1. Caractérisation par DRX :***

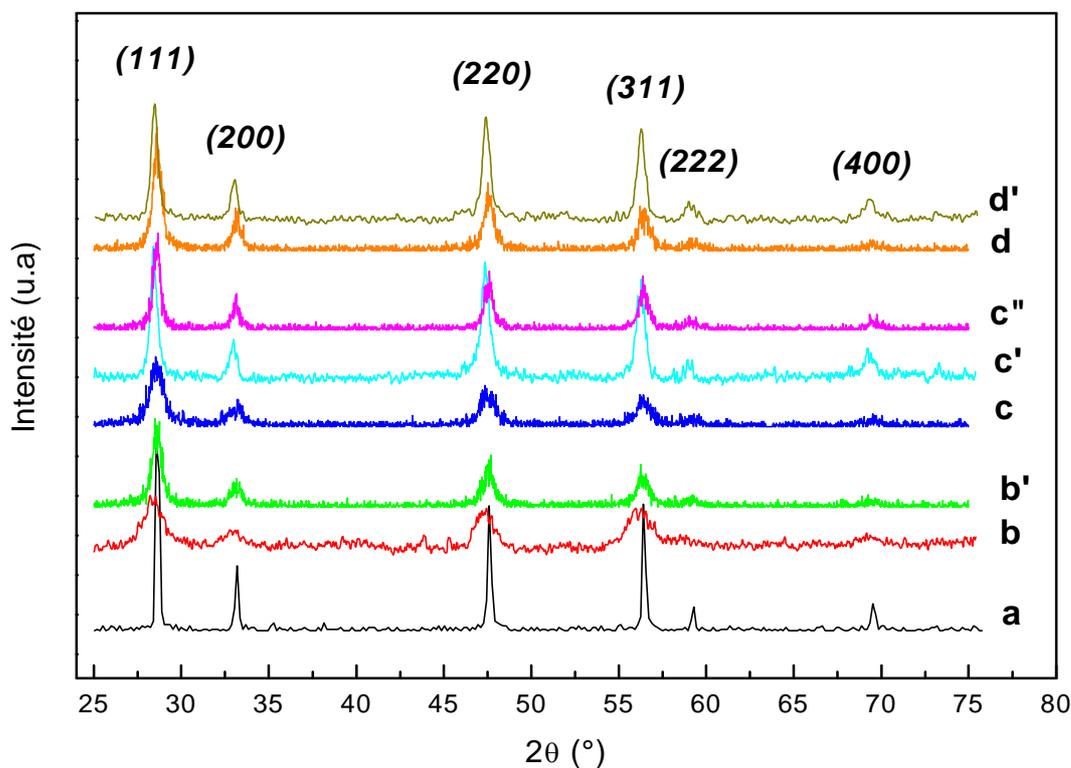
L'analyse a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut et permet de vérifier la pureté et les caractéristiques structurales des poudres.

La figure III-7 représente les diffractogrammes enregistrés pour les différentes poudres obtenues après traitement thermique. A titre comparatif, nous avons inséré les spectres des poudres non traitées.

Comparés aux spectres de la poudre commerciale et des poudres non calcinées, nous constatons que les poudres calcinées ont conservé leur structure fluorine conformément au fichier JCPDS 34-0394 caractéristique de l'oxyde de cérium pur.

En effet, les pics indexés aux angles de Bragg (28,52°, 33,15°, 47,54°, 56,34°, 59,23°, 69,35°) correspondent bien aux plans 111, 200, 220, 311, 222, 400 respectivement. Ceci indique que le traitement thermique n'a pas altéré la structure cristalline de ces poudres. Cependant, nous observons clairement un amincissement de la largeur des raies pour toutes les poudres calcinées. De plus, nous constatons que la largeur des raies de l'échantillon c" calciné pendant seulement 1 heure est plus grande que celle de l'échantillon c' calciné pendant 2 heures. Par voie de conséquence, et selon la formule de Scherrer qui prévoit une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la largeur à mi-hauteur, nous déduisons que la taille des cristallites augmente par effet de calcination mais aussi par la durée de ce traitement. Nous avons appliqué la formule de Scherrer pour calculer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur de la raie la plus intense (111) pour toutes ces poudres.

Tous les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III-4 à la fin de cette partie.

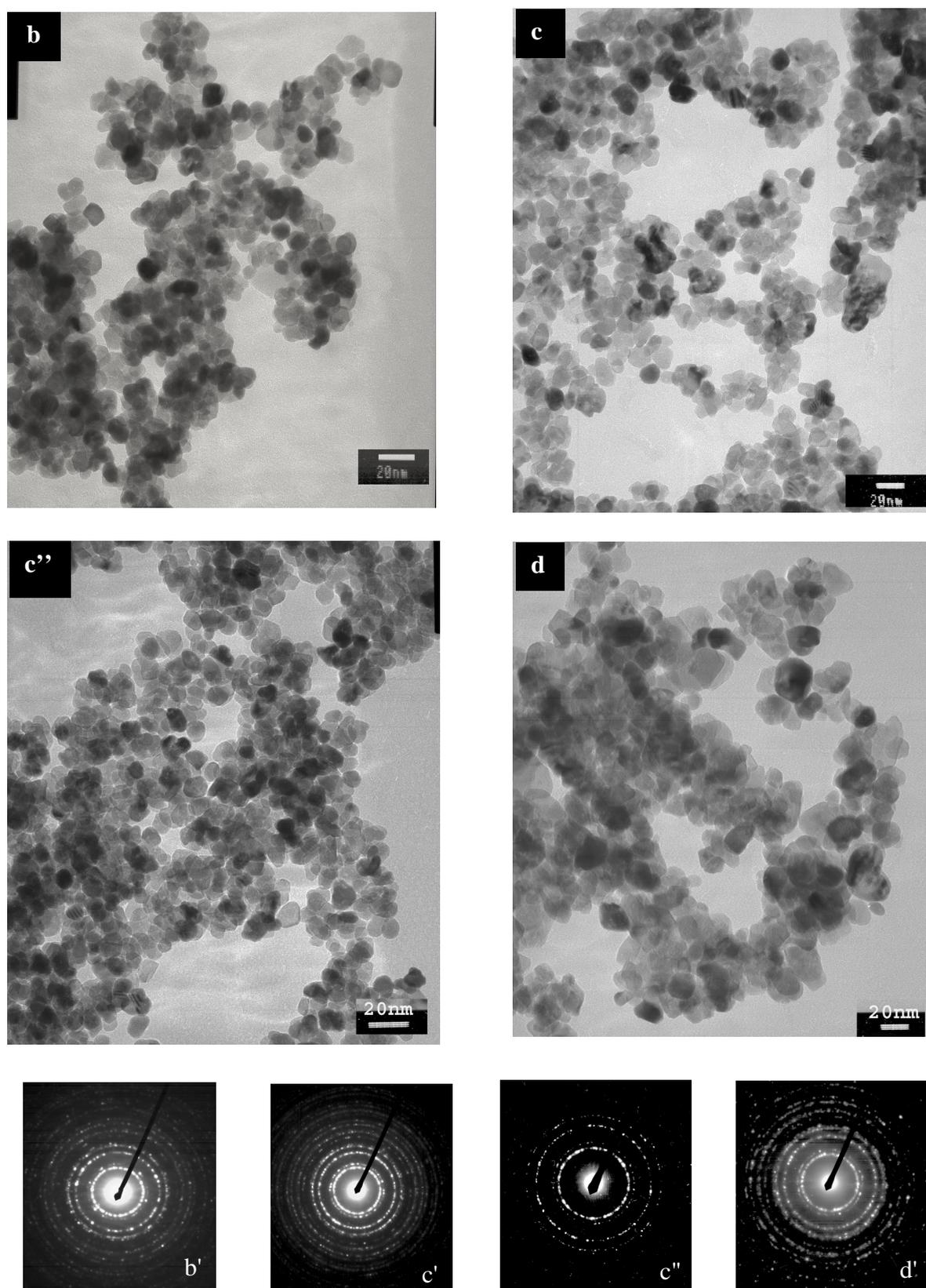


**Figure III-7 :** Diagrammes de diffraction X des poudres de CeO<sub>2</sub> : commerciale (**a**), synthétisées dans un mélange (eau/éthanol) de composition : (30/70) (**b**), (50/50) (**c**) et (100/0) (**d**), calcinées à 600°C pendant 2h (**b'**), (**c'**), (**d'**) : et calcinée à 600°C pendant 1h (**c''**).

### III.2.2.2. Caractérisation par MET

Des observations MET ont été effectuées sur les poudres calcinées b', c', c'' et d' afin de voir l'effet de la calcination sur la taille et la morphologie des particules. La figure III-8 présente les images MET obtenues.

Nous observons clairement l'effet de la calcination sur la taille et la morphologie des particules. En effet, les particules ont pris une géométrie plutôt sphérique et régulière, hormis les particules synthétisées dans l'eau pure (d') où l'on distingue une morphologie non-uniforme (polyédrique). La taille des particules a augmenté par rapport aux poudres non traitées thermiquement. Par ailleurs, il faut noter que la durée de la calcination a son effet sur la taille, la régularité de la géométrie ainsi que la dispersité des particules. En effet, nous observons que les particules de la poudre c'' calcinée pendant 1 heure sont mieux dispersées



**Figure III-8** : Images MET et clichés de diffraction électronique correspondants des poudres de  $\text{CeO}_2$  : calcinées à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h (**b'**, **c'** et **d'**) et calcinée à  $600^\circ\text{C}$  pendant 1h (**c''**)

moins agglomérées), et elles possèdent des tailles plus petites que la même poudre (c') calcinée pendant 2 heures. Leur géométrie est très homogène.

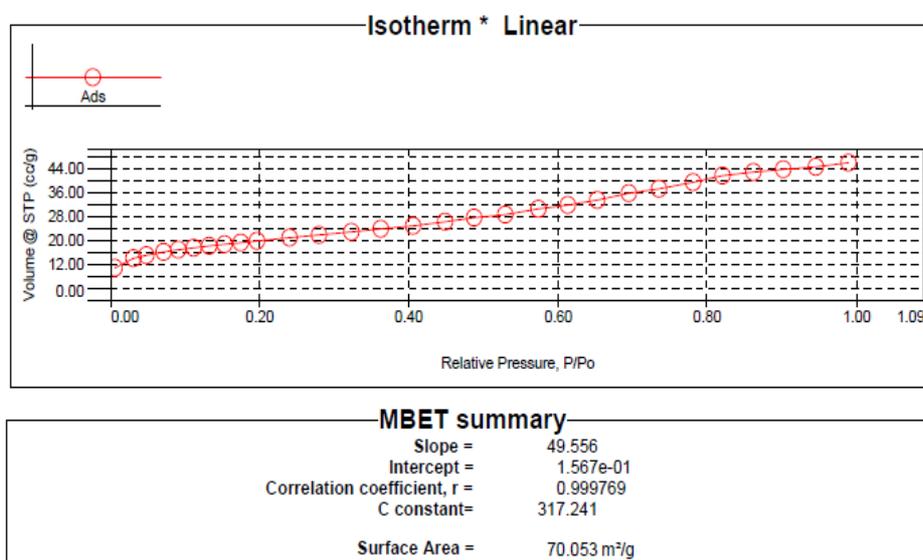
Les clichés de diffraction électronique illustrent des diagrammes de poudres bien cristallisées et correspondent bien à la structure fluorine de la cérine.

La taille des particules a été calculée sur une moyenne de 100 particules. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-4 à la fin de cette partie.

### III.2.2.3. Caractérisation par BET:

Nous avons effectué des mesures d'adsorption d'azote à 77.3K pour mettre en évidence l'effet de la calcination sur l'évolution de la surface spécifique des poudres calcinées (b', c', c'' et d'). Nous avons, par la suite, appliqué l'équation BET pour calculer la taille des particules supposées sphériques et non poreuses. Le tableau III.4 présente les résultats obtenus.

Ci-après un exemple d'isotherme d'adsorption et les paramètres correspondant obtenu pour une poudre calcinée.



**Figure III-9 :** Courbe de l'isotherme d'adsorption obtenue pour la poudre (c'') calcinée à 600°C pendant 1heure.

L'effet de la calcination et les résultats des calculs de tailles des particules mesurées par les techniques BET, DRX et MET pour les poudres calcinées sont résumés dans le tableau III.4.

<i>Echantillo n</i>	<i>Durée de calcination</i>	<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>d<sub>BET</sub> (nm)</i>	<i>d<sub>DRX</sub> (nm)</i>	<i>d<sub>MET</sub> (nm)</i>
b'	2h	101,43	8,15	11,3	12,2
c'	2h	52,7	15,7	13,6	18
c''	1h	70,05	11,8	10,3	12
d'	2h	43,28	19	19,9	20

**Tableau III-4 :** Comparaison des tailles moyennes des particules par BET, DRX et MET après calcination à 600°C.

L'analyse des résultats présentés dans ce tableau nous permet de constater que, d'une manière générale, pour les trois milieux de synthèse (éthanol/eau : 70/30, 50/50 et 0/100), la taille des particules augmente par effet de calcination. La poudre synthétisée dans un mélange contenant 70% d'éthanol et calcinée pendant 2 heures conserve la surface spécifique la plus grande et par conséquent la taille la plus petite. Pour une même durée de calcination, l'ordre des tailles de particules suit la même tendance que précédemment. L'effet de la durée de calcination a aussi été observé. Ainsi, la taille des particules calcinées pendant 1 heure est inférieure à celle des particules calcinées pendant 2 heures. Comparées aux poudres non traitées thermiquement, nous relevons une augmentation de 30-35% sur la taille des particules de poudres calcinées pendant 2 heures, tandis que l'augmentation enregistrée pour une durée de 1 heure est d'environ 16%.

Notons par ailleurs que les tailles estimées par les trois techniques sont très proches, ce qui démontre que nos poudres sont primaires, monocristallines et non poreuses. Le léger écart est vraisemblablement dû au faible taux d'agglomération, comme nous l'avons constaté sur les images MET.

L'effet de la calcination sur la granulométrie des nanoparticules est très présent dans la littérature. En effet, des travaux [20,21] relatent que des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> de tailles plus grandes sont obtenues en faisant augmenter la température et la durée du traitement thermique. De leur côté, F. Zhang *et al.* [22] ont obtenu par précipitation du nitrate de cérium

dans l'hexaméthylène tétra-amine des particules de CeO<sub>2</sub> de taille 3-12 nm. Des tailles plus grandes sont obtenues lorsque ces particules sont soumises à des traitements thermiques entre 400-800°C pendant 30 minutes. Des températures de calcination comprises entre 100°C et 1000°C ont été appliquées sur des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> par Li *et al.* [23] qui démontrent que plus la température de calcination est grande, plus grande est la taille des particules.

L'évolution de la taille des particules en fonction de la température de calcination a été discutée par plusieurs auteurs qui l'interprètent par la loi de type Arrhénius qui s'écrit :

$$d = d_0 \exp \left( \frac{-E_a}{K_b \cdot T} \right)$$

tel que  $d$  est la taille des particules,  $d_0$  est un facteur pré-exponentiel,  $E_a$  est l'énergie d'activation de la cristallisation,  $K_b$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue. La taille ( $d$ ) tendrait vers l'infini pour des températures proche de la température de fusion de CeO<sub>2</sub>. Cette loi approuvée par plusieurs autres auteurs [24,25] permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de la cristallisation en traçant le logarithme des différentes tailles des particules obtenues en fonction de l'inverse des différentes températures de calcination (pente de la droite  $\log(d) = f(1/T)$ ). La valeur rapportée par Hassanzadeh *et al.* [25] est d'environ 14,6 kJ/mol.

Ainsi l'influence de la calcination sur la granulométrie et la géométrie des nanoparticules a été démontrée, et demeure un facteur important à prendre en considération afin de préparer des nanomatériaux possédant des propriétés particulières notamment des propriétés catalytiques connus pour être très liées à la surface spécifique.

### ***En conclusion :***

La méthode de précipitation est une méthode simple et pratique qui offre une multitude de choix sur les caractéristiques du produit final. Plusieurs paramètres tels que la nature du solvant et sa composition, le pH, la température ou l'atmosphère de synthèse et/ou de calcination, le choix du contre-ion du sel précurseur, le choix du précipitant...etc entrent en jeu dans l'optimisation et le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules.

Néanmoins, un choix judicieux de ces paramètres permet d'accomplir une synthèse très contrôlée et reproductible de matériaux ayant les propriétés recherchées.

### ***III.3. Choix des conditions optimales de synthèse:***

Dans la suite de ce travail, nous nous contenterons de travailler avec une seule poudre, c'est pourquoi un choix des conditions de synthèse s'est avéré nécessaire.

La sélection de ces paramètres est faite à la lumière des résultats exposés plus haut, et elle est basée sur deux aspects différents. D'un côté, les propriétés de l'oxyde que nous jugeons satisfaisantes pour l'oxyde lui-même, et de l'autre côté, le rendement de la synthèse de cette poudre.

Les rendements calculés pour nos 3 milieux de synthèse (b, c et d) étaient notre premier indicateur de sélection. En effet, la synthèse dans le milieu eau/éthanol de composition 50/50 (c) a atteint un rendement assez élevé (95 %), tandis que cette valeur est de 84 % pour le milieu 30/70 (b) et de 78% pour l'eau pure (d). D'autre part, un traitement thermique permet d'améliorer la cristallinité des poudres et de se débarrasser des résidus adsorbés. Une calcination à 600°C pendant 1 heure s'est avérée suffisante pour avoir des particules homogènes, de géométrie sphérique et régulière avec une distribution de taille étroite, et une taille moyenne d'environ 12 nm. En conséquence, compte tenu des résultats précédents, la poudre que nous avons retenue pour la suite de ce travail est la poudre notée (c") synthétisée dans un mélange eau/éthanol de composition 50/50, et calcinée à 600°C pendant 1 heure.

### ***III.4. Détermination du Point Isoélectrique (PIE) par Zétamétrie :***

Le point isoélectrique est le pH auquel la surface d'une particule est électriquement neutre (sa densité de charge de surface est nulle), autrement dit il y a autant de charges positives que de charges négatives. Le PZC est souvent considéré comme une propriété caractéristique et présente un grand intérêt dans l'étude de la chimie des systèmes colloïdaux. Plusieurs méthodes sont utilisées pour estimer le PIE d'un oxyde.

Pour notre part, nous avons effectué des mesures du potentiel zêta en fonction du pH de la solution en utilisant un zétamètre AMTEC SM 200.

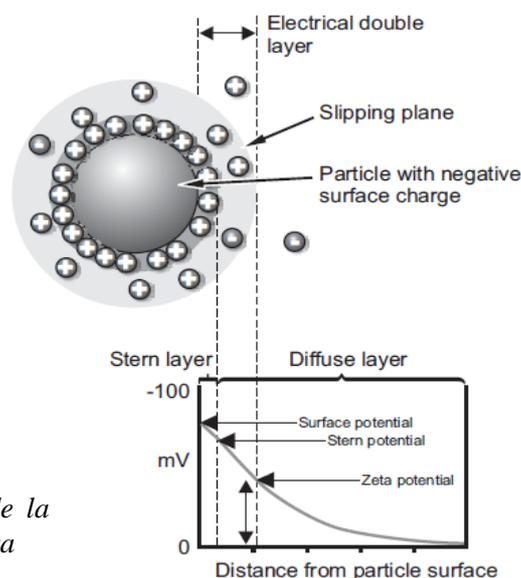
L'intensité du potentiel zêta donne une indication sur la stabilité d'un système colloïdal constitué généralement d'une dispersion d'un des états de la matière (solide, liquide ou gaz) dans un autre état différent de celui dans lequel il se trouve.

Dans notre cas, il s'agit d'une dispersion d'un solide (nanoparticules d'oxyde) dans un liquide (solution électrolytique aqueuse).

Le pH est un paramètre très important qui affecte le potentiel zêta au point que ce dernier n'a pas une grande signification si on ne l'associe pas aux valeurs de pH :

Pour des pH basiques, le potentiel zêta prend des valeurs négatives, et au fur et à mesure que la solution s'acidifie, ce potentiel devient positif. Le balayage de pH du domaine basique vers le domaine acide (ou inversement) fait passer le potentiel zêta par une valeur 'nulle' correspondante au Point Isoélectrique **PIE**. Si toutes les particules possèdent un potentiel positif ou négatif, les forces de répulsion seront importantes de manière à ce que la tendance à la floculation diminue, par conséquent la suspension sera plus stable. En revanche, au PIE, aucune force ne retient les particules en suspension, ce point correspond à un état le moins stable. Les valeurs du potentiel zêta sont généralement comprises entre -30 et +30 mV. Au-delà de ces bornes, les particules sont considérées naturellement stables.

*Figure III-10 : Schéma représentatif de la double couche électrique et potentiel Zêta*



La procédure de nos mesures est détaillée comme suit :

Nous avons préparé une solution de NaNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> qui servira d'électrolyte support. Dans cette solution, nous avons introduit la poudre d'oxyde CeO<sub>2</sub> à une teneur de 1g.L<sup>-1</sup>.

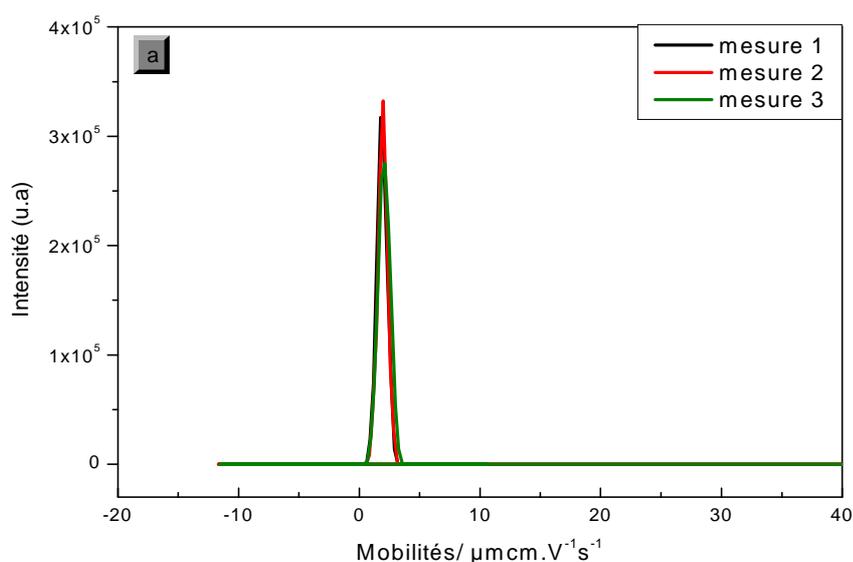
Cette solution est soumise aux ultrasons pendant une dizaine de minutes, puis mise sous agitation pendant 2 heures afin de permettre une dispersion et une stabilité meilleure de la solution colloïdale. Par la suite, cette solution est transvasée dans des petits flacons de 20 mL.

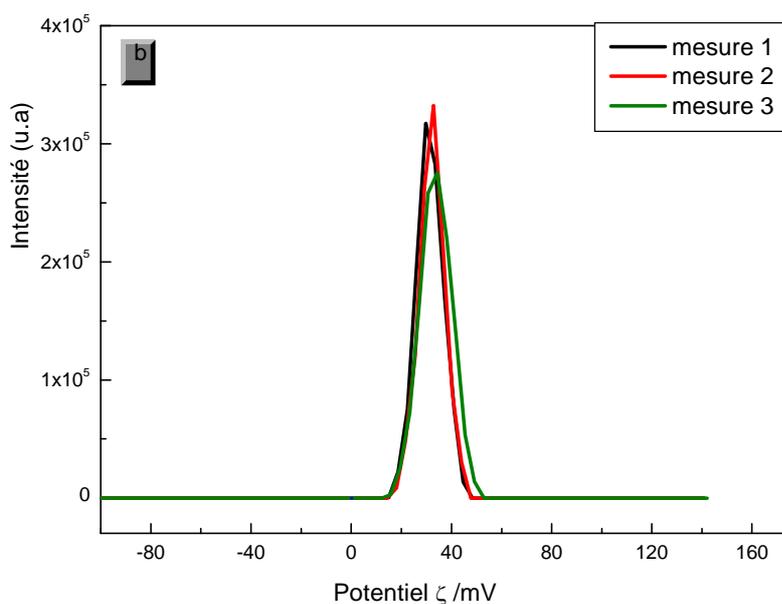
Le pH de chacune de ces solutions a été ajusté par l'ajout d'une solution de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pour préparer des solutions à pH acide, ou de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pour préparer des solutions à pH basique. Le choix de HNO<sub>3</sub> et NaOH a été dicté par l'électrolyte support (NaNO<sub>3</sub>) et pour éviter d'autres ions aux conductivités différentes. Par ailleurs, pour chaque valeur de pH, nous avons effectué trois mesures afin de s'assurer de la reproductibilité du résultat. La température a été maintenue constante à 25 (± 0,1) °C pour toutes les mesures.

Comme nous l'avons mentionné dans le *Chapitre II*, l'appareil mesure les mobilités électrophorétiques qui sont par la suite converties aux potentiels  $\zeta$  en utilisant l'équation de HENRY.

Ci-dessous un exemple de courbes obtenues pour les mesures de mobilités électrophorétiques et de potentiel  $\zeta$  pour une solution colloïdale contenant 1g/L de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> dans NaNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Notons que le potentiel  $\zeta$  correspond à la valeur lue à la moitié de la largeur à mi-hauteur (voir figure b).



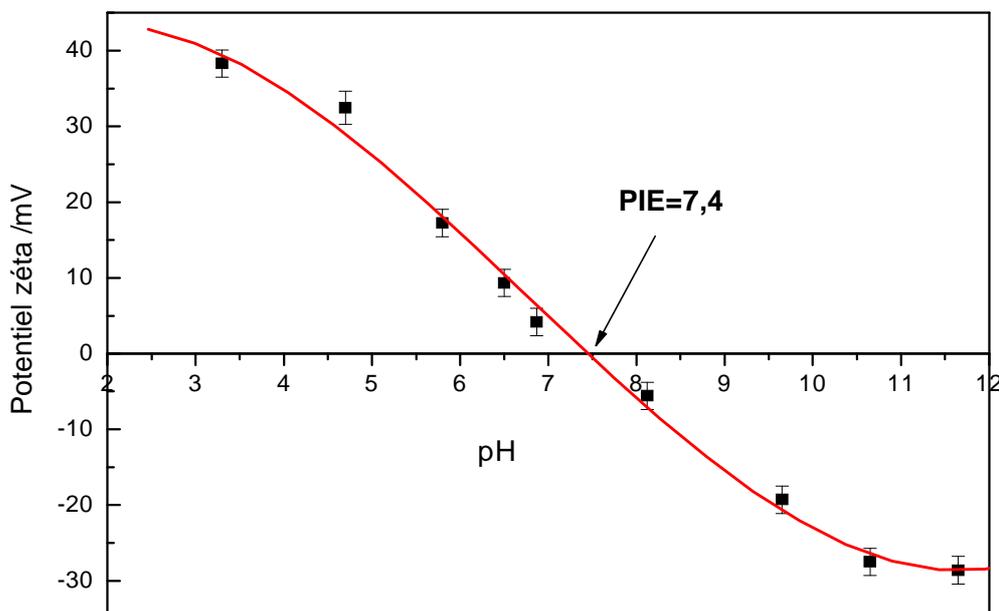


**Figure III-11:** Distribution des mobilités électrophorétiques (a) et de potentiel  $\zeta$  (b) à pH 4.7 pour une solution contenant des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> à 1g/L dans NaNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup>M

Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus :

pH de la solution	Potentiel Zêta (mV)			
	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne
11,65	-27,3	-29,1	-29,5	-28,65
10,65	-26,1	-27,8	-28,8	-27,6
9,65	-19,3	-18,8	-19,8	-19,3
8,15	-6,21	-5,48	-5,05	-5,58
6,9	4,02	4,05	4,45	4,17
6,5	8,51	9,56	9,89	9,35
5,8	17	17,3	17,5	17,25
4,7	31,4	32,2	33,8	32,45
3,3	37,3	39,3	38,3	38,3

**Tableau III-5 :** Mesures du potentiel zêta en fonction du pH des solutions.



**Figure III-12:** Détermination graphique par zétamétrie du point isoélectrique des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$

La figure III-12 représente la variation du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH d'une solution contenant 1g/L de NPs d'oxyde de cérium dans une solution  $\text{NaNO}_3$   $10^{-2}$  M.

La courbe représente une évolution typique du potentiel  $\zeta$  avec le pH : en milieu acide, la surface des particules est chargée positivement ( $\zeta$  positif), la tendance est à capter des protons du milieu. Le phénomène inverse se déroule en milieu basique où les particules ont tendance à céder leurs protons pour acquérir une charge négative ( $\zeta$  négatif).

D'autre part, nous constatons sur notre graphe que le pH pour lequel le potentiel  $\zeta$  est nul est à **7,4**, ce qui correspond au point isoélectrique **PIE** de notre oxyde.

Les résultats concernant la valeur du PIE de l'oxyde de cérium rapportés dans la littérature sont convergents. Des paramètres, tels que la méthode et le pH du milieu de synthèse de l'oxyde ainsi que la méthode de détermination du PIE doivent être précisés. En effet, L.A. De Faria [26] a estimé le PIE de  $\text{CeO}_2$  par titrage potentiométrique. L'oxyde a été synthétisé par décomposition thermique à  $400^\circ\text{C}$  de  $\text{CeCl}_3$ , la valeur rapportée est de  $8,1 \pm 0,1$ . Patil *et al.* [27] rapportent des valeurs de 4,5 et 9,5 pour des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  synthétisées par microémulsion et méthode hydrothermale respectivement. D'autre part, Petro *et al.* [28] ont

estimé le PIE de CeO<sub>2</sub> comme étant égal à 7,6 ( $PIE=1/2(pk_a+pk_b)$ ) indépendamment de tout autre paramètre. D'autres valeurs ont été rapportées par M. Kosmulski [29-31] qui consacre plusieurs de ses travaux pour éditer les PIE des différents oxydes. Pour CeO<sub>2</sub>, tout dépend du milieu électrolytique et de la méthode de détermination, il cite des valeurs allant de 6 à 11,2 en passant par 7,3 mais aussi 8,1 ou encore 8,5.

### ***Références du chapitre III***

- [1] D.S. Bae, K.S. Han, S.H. Choi, *Solid State Ionics* 109 (1998) 239
- [2] N.G. Millot, *Thèse de l'université de Bourgogne* (1998).
- [3] B. Djuric'ic', S. Pickering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (11) (1999) 1925
- [4] X.D. Zhou, W. Huebner, H.U. Anderson, *Chem. Mater.* 15 (2) (2003) 378
- [5] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (3) (1999) 768
- [6] P.L. Chen, I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (6) (1993) 1577
- [7] X.D. Zhou, W. Huebner, H.U. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* 80 (20) (2002) 3814
- [8] H.I. Chen, H.Y. Chang, *Colloids Surf., A* 242 (2004) 61
- [9] X.D. Zhou, W. Huebner, and H. U. Anderson, *Chem. Mater.* (2003), 15, 378
- [10] H.I. Chen, H.Y. Chang, *Ceram. Int.* 31 (2005) 795
- [11] M.Z.C. Hu, E.A. Payzant, C.H. Byers, *J. Colloid Interface Sci.* 222(2000) 20
- [12] H.K. Park, D.K. Kim, C.H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 743
- [13] W. Li, L. Gao, *Ceram. Int.* 27 (2001) 543
- [14] G. Åkerlöf, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125
- [15] Dragoo, Domingues, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 20, 38; *JCPDS PDF#34-0394* (1983)
- [16] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri, *Mater.*

- Chem. Phys.* 115 (2009) 423
- [17] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 87(3) (2000) 1318
- [18] S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pentado, J.M.R. Izquierdo, *J. Alloys Compd* 250 (1997) 449
- [19] J.B. Wang, D.H. Tsai, T.J. Huang, *J. Catal.* 208, (2002) 370
- [20] K. Ouzaouit, A. Benlhachemi, H. Benyaich, L. Aneflous, A. Marrouche, J.R. Gavarrri, J. Musso, *J. Phys. IV France* 123 (2005) 125
- [21] H. Imagawa, A. Suda, K. Yamamura, S. Sun, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 1740
- [22] F. Zhang, S-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002), 127
- [23] M. Li, Z. Liu, Y. Hu, Z. Shi, H. Li, *Colloids Surf., A* 301 (2007) 153
- [24] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1690
- [25] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Mazaheri, M. Aminzare, S.K. Sadrnezhad, *J. Alloys Compd* 491 (2010) 499
- [26] L.A de Faria, S. Trasatti, *J. Colloid Interface Sci.* 167 (1994) 352
- [27] S. Patil, A. Sandberg, E. Heckert, W. Self, S. Seal, *Biomaterials* 28 (2007) 4600
- [28] N.S. Petro, N.Z. Misak, I.M El-Naggar, *Colloids Surf* 49 (1990) 211
- [29] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 253, (2002) 77
- [30] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 730
- [31] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 353 (2011) 1–15

---

*CHAPITRE IV*  
*ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATIONS*  
*DES FILMS COMPOSITES PPY/CeO<sub>2</sub>*

---

### ***Introduction***

Les matériaux composites constitués d'une matrice de polymère conducteur, comme par exemple le polypyrrole, au sein de laquelle sont incorporées par piégeage irréversible des nano-objets variés, supramoléculaires ou solides, organiques, inorganiques ou biologiques, constituent une classe fascinante de nouveaux matériaux. Ils suscitent en effet un intérêt accru en raison de leurs très nombreux domaines d'applications qui vont de l'électrocatalyse à la biomédecine et aux capteurs, des batteries et supercapacités aux matériaux magnétiques et à la microélectronique ou encore aux revêtements anti-corrosion [1-16].

Parmi tous les nano-objets incorporables, figurent ceux à base d'oxydes de métaux, qui forment une classe importante de composés inorganiques aux propriétés catalytiques, physiques et chimiques très particulières, qui font d'eux des candidats de choix dans plusieurs des applications citées ci-dessus. En effet, la littérature abonde de travaux qui relatent l'introduction dans une matrice de polypyrrole de différents oxydes, de fer, de titane, de ruthénium, d'aluminium, de vanadium, des oxydes mixtes de cuivre-manganèse, ou encore de cobalt-nickel [1,12,14,16,17-22] pour former des composites aux propriétés magnétiques, électriques, catalytiques, biologiques, destinés à des applications bien spécifiques.

Néanmoins, l'incorporation par voie électrochimique de nanoparticules d'oxyde de cérium dans un film de polypyrrole pour former le matériau composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>, à partir d'une suspension (solution colloïdale) n'a pas été rapportée jusqu'à présent dans la littérature. Pour notre part, nous avons choisi ce matériau composite parce que nous souhaitons associer en son sein les propriétés avantageuses de ses deux composantes, afin de répondre aux performances requises pour certaines opportunités nouvelles d'application.

Il est à noter toutefois que certains auteurs [23,24a] rapportent la préparation du composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> par voie chimique. Ces travaux montrent que le composite obtenu sous forme de poudre possède une structure de type cœur/coquille (core/shell) où le cœur (noyau) est formé de particules d'oxyde de cérium enveloppées par une coquille (écorce) de fine couche de polypyrrole.

Contrairement à la synthèse chimique, l'électropolymérisation du pyrrole et l'incorporation simultanée de nanoparticules d'oxyde de cérium à partir d'une solution électrolytique contenant une dispersion de nanoparticules permet leur piégeage au sein de la matrice

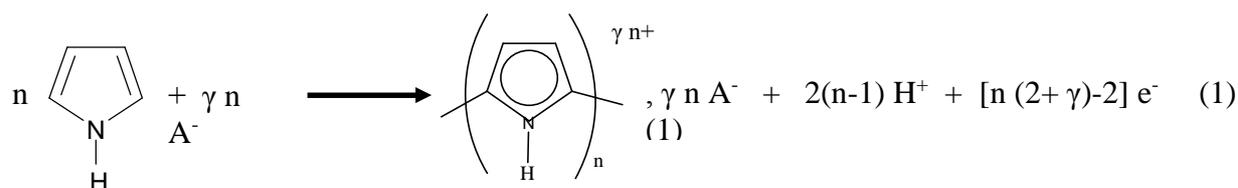
polymère ainsi qu'une distribution tridimensionnelle au cours de la formation successive des couches du matériau composite. En outre, cette approche dans laquelle peu de réactifs (oxydants et autres tensioactifs) sont nécessaires, offre plusieurs avantages, notamment le contrôle de l'épaisseur du film, sa teneur en oxyde, une meilleure conductivité, une grande surface spécifique mais elle permet aussi de conjuguer et de bénéficier de façon synergique des propriétés mécaniques et conductrices de la matrice organique et de la spécificité propre à l'espèce inorganique.

Dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons à la synthèse du composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> par électropolymérisation du pyrrole, à partir d'une solution contenant une dispersion de nanoparticules d'oxyde de cérium. La faisabilité de l'électrosynthèse sera étudiée en balayant plusieurs paramètres.

Le comportement redox (électroactivité) de ces films sera examiné par voltampérométrie cyclique. Ces films seront aussi caractérisés par microscopie électronique à balayage (SEM-FEG), microanalyse X (EDS) et spectroscopie Raman.

#### IV.1 Conditions opératoires générales de synthèse

La réaction d'électropolymérisation correspond à l'oxydation des unités monomères pyrrole en présence d'un anion dopant (A<sup>-</sup>) selon le mécanisme présenté dans le *Chapitre I*. La réaction globale peut être schématisée comme suit :



où  $\gamma$  est le taux de dopage (0,25 à 0,33),  $n$  le degré de polymérisation et A<sup>-</sup> l'anion dopant qui s'insère dans la matrice polymère afin de compenser la charge positive.

La phase d'électrodépôt peut être menée en mode galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. Pour notre part, nous avons choisi le mode potentiostatique dans lequel le courant de dépôt est suivi en fonction du temps. La charge, et par conséquent l'épaisseur du

film, peuvent ainsi être maîtrisées. Le potentiel est contrôlé de manière à limiter les réactions parallèles, ce qui permet, à priori, d'obtenir des films conducteurs, i.e. non suroxydés.

La synthèse des films composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> a été réalisée dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes : l'électrode de travail est couche mince de platine déposée par sputtering sur du mica. Le diamètre de ce dépôt est de 4mm (S=0.125 cm<sup>2</sup>). L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl et la contre-électrode est une grille de platine de grande surface. Le dépôt a été effectué en mode potentiostatique en imposant un potentiel de 0,65 V vs. Ag/AgCl. La concentration en pyrrole fraîchement distillé est maintenue à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Nous signalons qu'avant chaque synthèse, la solution électrolytique est désaérée sous argon pendant 10 minutes, et soumise aux ultrasons pendant 5 à 10 autres minutes afin de permettre une meilleure dispersion des nanoparticules.

Dans cette étude, nous allons tester plusieurs milieux électrolytiques (anions dopants), à savoir le perchlorate de sodium (NaClO<sub>4</sub>), le para toluène sulfonate de tétraéthylammonium (N(Et)<sub>4</sub>Tos), ce qui nous permettra de tester la faisabilité de l'électrodépôt des composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>. L'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS) seront aussi utilisés afin d'optimiser et améliorer la distribution des NPs d'oxyde dans la matrice de PPy. Nous nous contenterons d'exposer ci-après quelques résultats.

#### ***IV.2 Synthèse de films composites de différentes épaisseurs***

Afin d'obtenir des films possédant des épaisseurs différentes, nous avons fait varier la durée de synthèse. Rappelons que l'épaisseur du film de PPy est liée à la charge de son électrodépôt par la relation :

$$\delta = \frac{Q(M_m + yM_A)\eta}{(2+y)FA\rho} \quad [24b]$$

Où

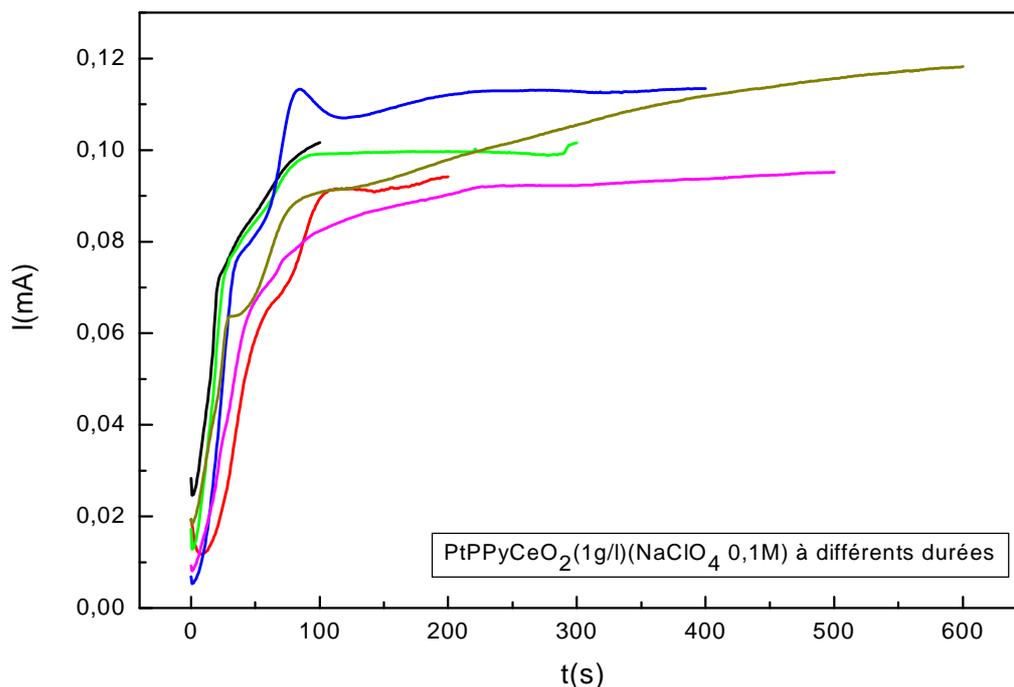
Q est la charge de l'électrodépôt, M<sub>m</sub>, M<sub>A</sub> sont les masses molaires du pyrrole et de l'anion dopant, respectivement. y le taux de dopage (0.33), ρ la densité du PPy (1.5 g.cm<sup>-3</sup>), η le rendement de l'électrodépôt (60%) [24b], A la surface de l'électrode (0,125 cm<sup>2</sup>) et F la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>).

Pour ce faire, nous avons effectué une série de dépôts où un potentiel constant est appliqué pendant des durées de 100, 200, 300, 400, 500 et 600 s.

Les chronoampérogrammes enregistrés en milieu électrolytique aqueux NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), contenant des NPs de CeO<sub>2</sub> (1 g/L) sont illustrés sur la figure IV-1.

Nous remarquons que ces courbes ont une allure semblable à celle rapportée dans la littérature pour des courbes qui traitent de l'électrodépôt du polypyrrole sur un métal noble [25-27]. Ces courbes montrant l'évolution du courant en fonction du temps peuvent être scindées en deux parties. Pendant les premières secondes (0 à 100 s), on observe une augmentation rapide du courant. Cette étape correspond au processus de nucléation où des radicaux cations produits par oxydation monoélectronique du monomère pyrrole se forment puis se couplent pour former des dimères, puis des oligomères qui, lorsqu'ils atteignent un certain poids moléculaire, précipitent ça et là sur toute la surface active de l'électrode de travail en créant ainsi des germes de polymères. Par la suite, on note sur la courbe une tendance asymptotique où le courant augmente lentement, ce qui caractérise la phase de croissance du film [25]. Dans cette étape, les nouveaux radicaux formés se combinent soit entre eux pour conduire à des germes supplémentaires, soit aux oligomères immobilisés dans les germes existant pour générer des chaînes polymériques plus longues. La réaction de propagation évolue de sorte que les germes croissent, puis coalescent, et que le film croît globalement en épaisseur et donc en volume (en trois dimensions).

Par ailleurs, nous notons que la présence des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> n'a pas affecté le déroulement habituel du processus d'électropolymérisation du pyrrole, puisqu'aucune réaction relative à l'oxyde n'a été relevée à ce potentiel. Il faut également signaler que, dans ces conditions expérimentales, les films sont électrodéposés sous leur forme oxydée, et donc conductrice et dopée par l'anion fourni par l'électrolyte support, comme le démontre l'augmentation lente du courant aux temps longs (100 à 600 s) sur la Figure IV-1.



**Figure IV-1 :** Courbes de chronoampérométrie obtenues au cours de l'électrodépôt à 0,65 V vs. Ag/AgCl du composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> pour différentes durées. [Pyr] : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NaClO<sub>4</sub>] : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, NPs de CeO<sub>2</sub> : 1 g.L<sup>-1</sup>.

## IV.2.1 Caractérisation électrochimique et morphologique des films:

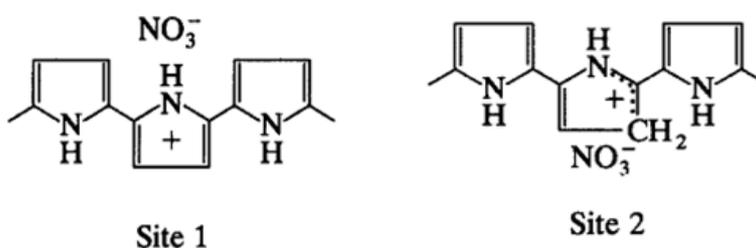
### IV.2.1.1 Comportement électrochimique des films

Le comportement électrochimique lié au dopage/dédopage d'un film électroactif tel le polypyrrole s'est avéré complexe, ambigu et ne cesse, jusqu'à nos jours, de faire l'objet de nombreux travaux de recherche. Il a été démontré que l'identité des espèces ioniques ou neutres (molécules de solvant) échangées et le sens privilégié des échanges ioniques entre le film et le milieu électrolytique dépendent de plusieurs paramètres, comme par exemple le type et la taille du contre-ion incorporé durant l'électropolymérisation, le type, la mobilité et la valence des ions présents dans la solution de transfert [28-32], l'état d'oxydation du polymère [33], le pH du milieu de synthèse ou de transfert [34], ou encore le type d'interaction entre l'anion dopant et le polymère [35].

Peu de temps après la découverte des polymères conducteurs, il a été d'abord admis par la communauté scientifique qu'un film de polypyrrole n'échangeait avec le milieu électrolytique que des anions pour conserver son électroneutralité. Autrement dit, pendant le dopage de films de polymères conducteurs échangeurs d'anions, les chaînes du polymère sont oxydées et portent alors une charge globale positive. Par conséquent, des anions issus de la solution électrolytique s'insèrent afin de compenser cette charge. A l'opposé, durant l'étape de réduction (dédopage), ces mêmes anions seront expulsés.

Li et Qian [36], et bien avant eux Tanguy *et al.* [37,38] suggérèrent que le dopage anionique (oxydation) d'un film de polypyrrole (dopé aux NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans leur cas) se fait selon deux structures différentes :

- Le site 1 est la chaîne conjuguée chargée positivement (polarons et bipolarons).
- Le site 2 est relatif aux unités pyrrole protonées dans la chaîne (sur le C en position β des unités pyrrole).

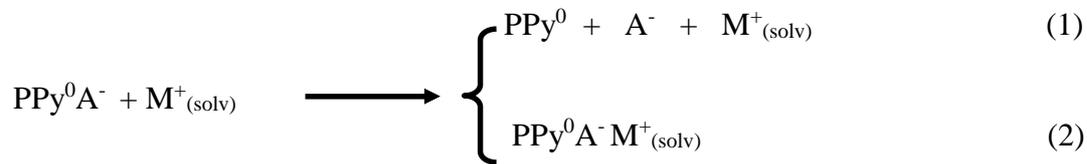


Plus tard, d'autres chercheurs ont introduit l'idée de la participation (contribution) du cation dans les échanges ioniques afin de conserver l'électroneutralité. Cette dernière peut être maintenue de différentes manières durant l'oxydation et la réduction du polymère [39] :

- l'oxydation du polymère s'accompagne de l'insertion de l'anion et/ou de l'expulsion du cation,
- la réduction s'accompagne de l'insertion du cation et/ou de l'expulsion de l'anion,
- insertion et expulsion simultanée de l'anion et du cation durant un cycle ou à un même potentiel.

Il faut noter que les ions échangés peuvent être solvatés ou non, et que les films peuvent également échanger des molécules de solvant neutres au cours de ces processus de dopage/dédopage. Plusieurs auteurs [32,33,40] démontrent que le transfert de cations peut avoir lieu sous certaines conditions. Parmi ces conditions, Li [41] évoque des considérations thermodynamiques liées aux énergies d'expulsion ( $E_{eA}$ ) et de solvation de l'anion ( $E_{sA}$ ) et aussi à l'énergie de l'insertion du cation solvaté ( $E_{iM}$ ).

Ainsi, pendant la réduction électrochimique du PPy en présence de cations solvatés dans le milieu électrolytique, on a ces deux types de réactions :



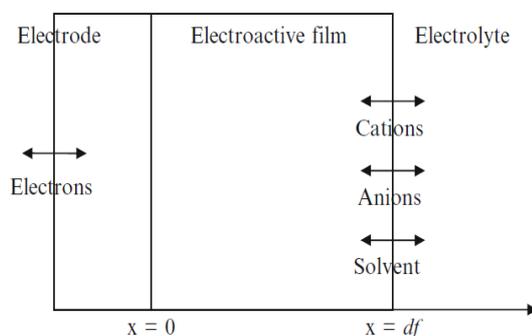
La réaction (1) correspondant à l'expulsion de l'anion a lieu lorsque  $(E_{eA}) + (E_{sA}) < (E_{iM})$ . Dans le cas contraire, c'est la réaction (2), correspondant à l'insertion du cation, qui prend place.

Par ailleurs, d'autres auteurs [30,40,42,43] démontrent que l'échange cationique peut avoir lieu dans le cas où le film est dopé par de gros anions tel le polystyrène sulfonate ( $\text{PSS}^n$ ), le polyvinyl sulfonate ( $\text{PVS}^n$ ), ou encore le dodécylsulfate ( $\text{DS}^-$ ) en raison de leur faible mobilité au sein de la matrice. Weidlich [30] a mené des investigations par voltampérométrie cyclique (CV) couplée à la microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM en anglais) et a démontré qu'un film dopé par  $\text{PSS}^n$  échange exclusivement des cations par suite de la faible mobilité du contre-ion. Ce comportement sélectif s'avère d'une grande importance dans certaines applications.

Néanmoins, l'échange cationique n'est pas régi seulement par la mobilité du contre-ion, mais aussi par la valence de l'anion présent dans la solution. En effet, pour Bruckenstein *et al.* [44] l'électroneutralité est assurée par un transfert mixte anion/cation avec la prédominance du transfert de cations dans le cas de la présence dans la solution électrolytique d'anions divalents (oxalate, sulfate, carbonate...). De plus, ces auteurs évoquent la participation du

solvant dans le processus redox du film de PPy. Ils démontrent en effet qu'un transfert d'une mole de cations est accompagné du transfert de 0,5 à 3 moles de H<sub>2</sub>O (solvant).

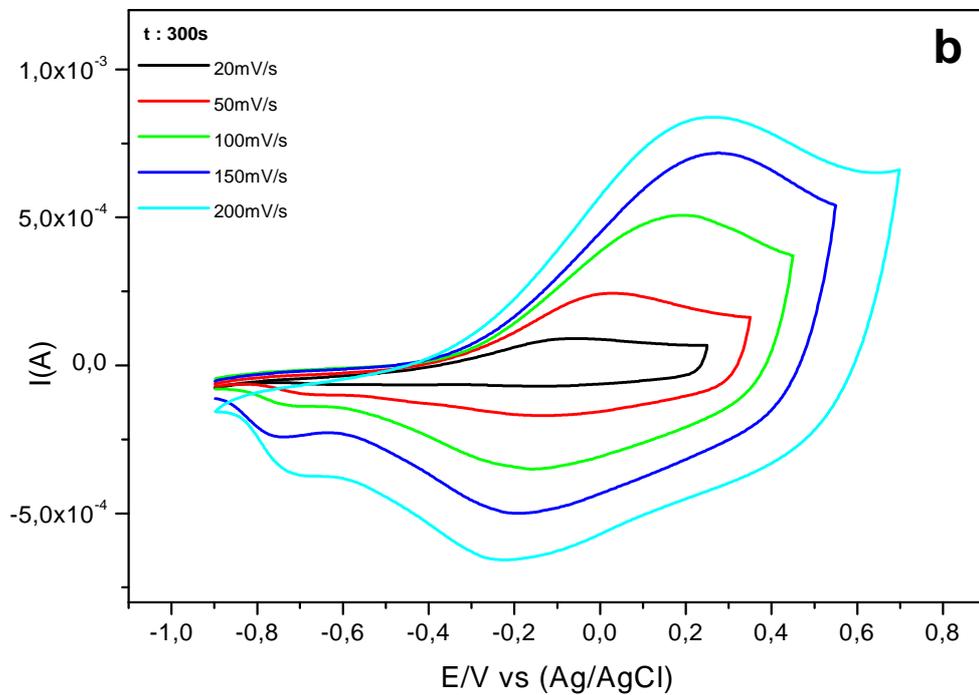
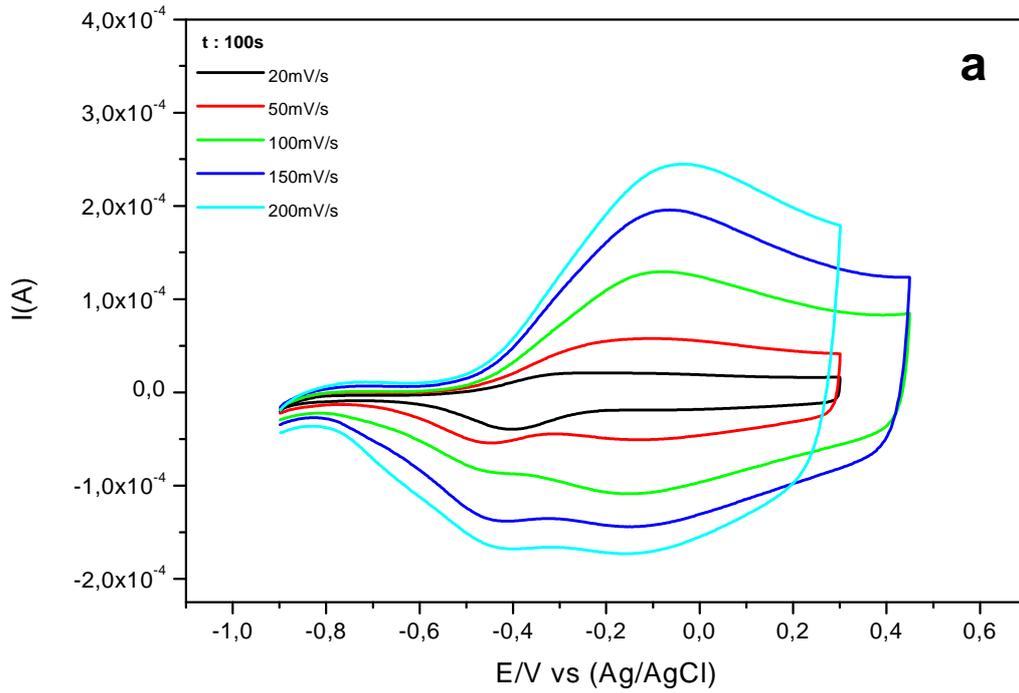
Ce sont justement les conclusions de plusieurs autres travaux récents menés par Gabrielli *et al.* [45-47], qui ont utilisé des techniques plus développées à l'image de l'ac-électrogravimétrie, résultant du couplage de l'EQCM avec la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique sophistiquée permet de remonter à l'identité précise des espèces échangées, et confirme qu'en parallèle aux échanges ioniques (cations et anions), il y a souvent transfert de solvant à l'interface entre un film électroactif et le milieu électrolytique, comme le résume le schéma suivant [48]:

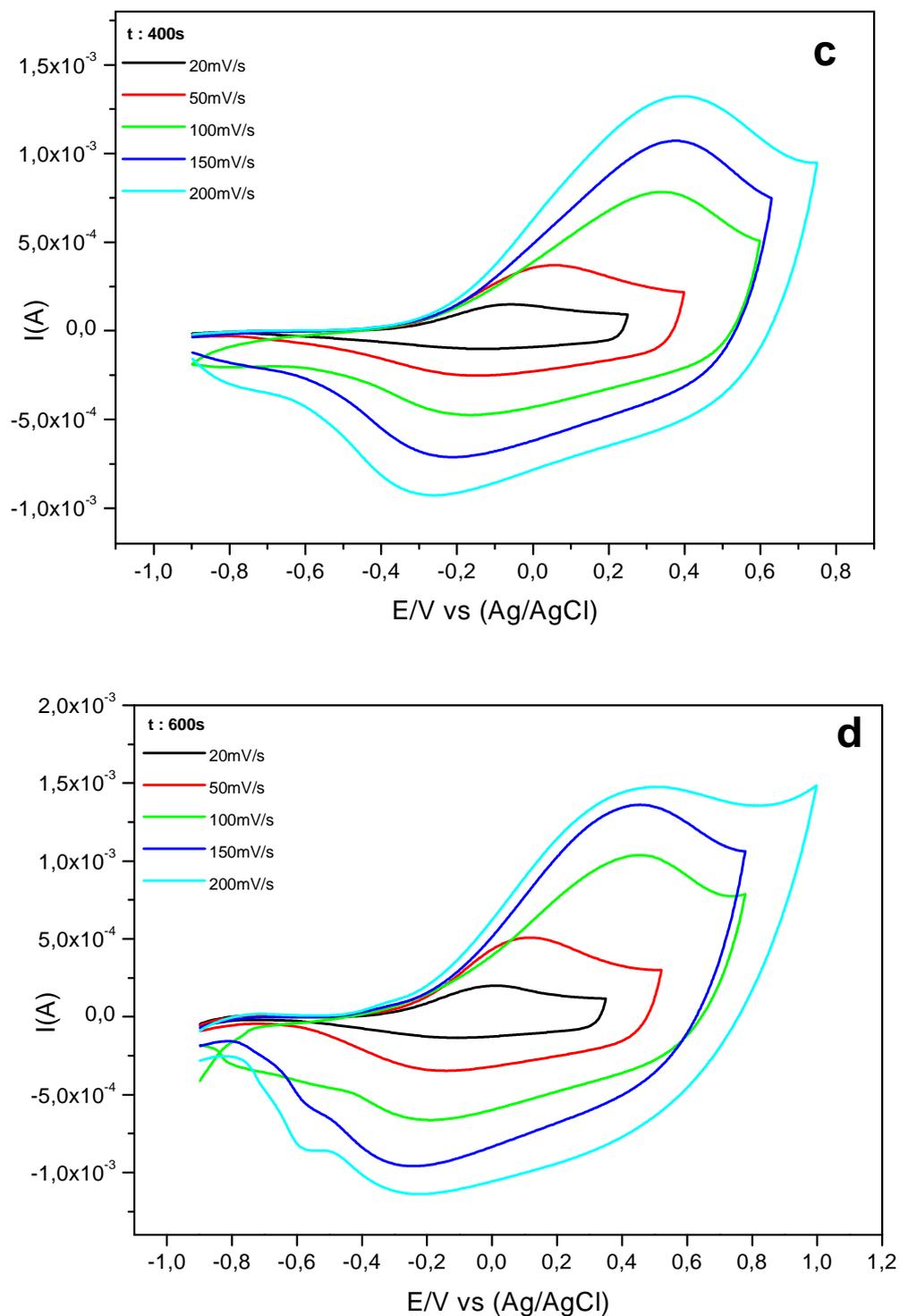


Il est à noter que l'étude du comportement électrochimique des films électroactifs a connu une avancée considérable grâce au développement de nouvelles techniques d'investigation. Néanmoins, il reste à ce jour des zones d'ombre qui nécessitent plus d'éclaircissements vu la complexité des phénomènes mis en jeu.

#### ○ *Caractérisation des films par Voltamétrie Cyclique :*

La réponse électrochimique (électroactivité) de nos films est analysée par voltampérométrie cyclique (CV) en milieu aqueux contenant NaClO<sub>4</sub> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et dépourvu de monomère. L'étude a été menée dans une gamme de potentiel s'étendant de -1 V à +1 V vs. Ag/AgCl, avec des vitesses de balayage différentes (20, 50, 100, 150 et 200 mV/s). De plus, nous avons effectué plusieurs cycles pour chacune de ces vitesses. Les voltampérogrammes obtenus sont reportés sur la figure IV-2 :





**Figure IV-2 :** CV de transfert dans un blanc  $H_2O/NaClO_4(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$  des films composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisés par chronoampérométrie à : **a)** 100 s, **b)** 300 s, **c)** 400 s et **d)** 600 s dans milieu électrolytique aqueux contenant, pour différentes vitesses de balayage.

Comme observé sur la figure IV-2, les voltampérogrammes obtenus pour les différents films permettent de mettre en exergue une propriété très intéressante et présentée ci-dessus du polypyrrole, à savoir le phénomène de dopage/dédopage de ce polymère conducteur, ou autrement dit sa capacité à passer (ou commuter) de l'état réduit à l'état oxydé et vice-versa pendant un cycle de voltampérométrie. En effet, les voltampérogrammes représentés sur la figure IV-2 pour les films de différentes épaisseurs montrent tous la présence de vagues d'oxydation et de réduction résultant respectivement des processus de dopage et de dédopage du polypyrrole. Ce processus s'accompagne évidemment d'échanges ioniques avec le milieu électrolytique, c'est-à-dire d'insertion ou d'expulsion d'anions ou de cations, solvatés ou non, afin d'assurer l'électroneutralité du polymère.

L'analyse des courbes a, b, c et d correspondant aux films composites de différentes épaisseurs, permet d'observer l'apparition d'un seul pic large d'oxydation. En revanche, deux pics de réduction ont été relevés pour tous ces films et pour les différentes vitesses de balayage utilisées.

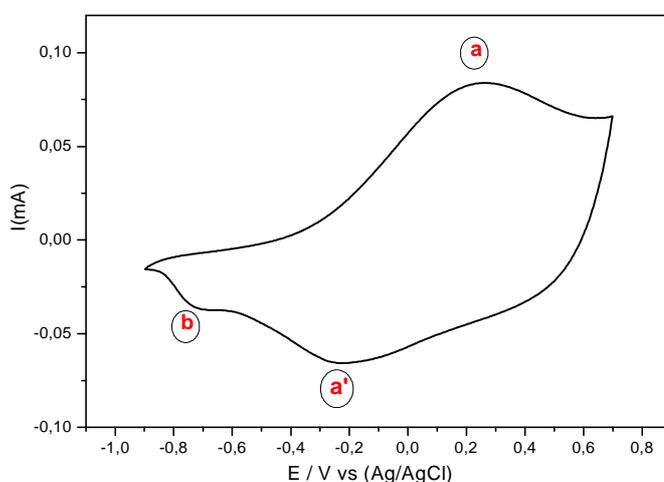
En concordance avec plusieurs travaux [30,44,49], un film dopé par un petit anion de mobilité assez élevée, en contact avec un électrolyte de valence 1:1, échange majoritairement des anions.

Dans notre cas, les films sont dopés par des anions perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) possédant un rayon cristallographique de l'ordre de 0,24 nm [50] et une mobilité voisine de celle de Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les pics d'oxydation (*a*) et de réduction (*a'*) de la figure IV-3 seraient donc attribués à l'insertion/expulsion de l'anion (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) présent dans l'électrolyte.

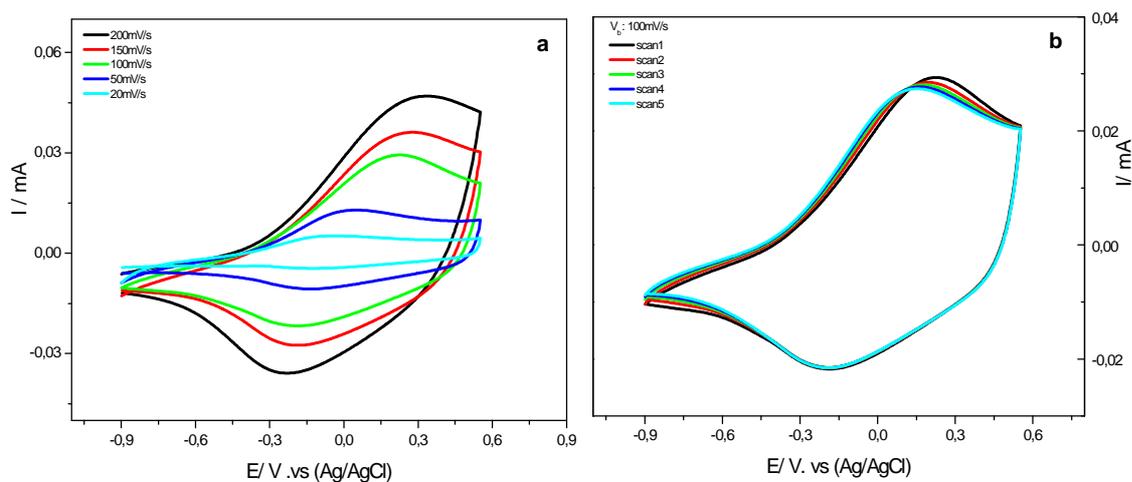
La présence d'un deuxième pic (*b*) à des potentiels plus cathodiques a été aussi constatée dans plusieurs travaux issus de la littérature dont les auteurs s'accordent pour assigner ce pic à l'insertion du cation, qui contribue ainsi au processus de conservation de l'électroneutralité du film. Par ailleurs, ces auteurs démontrent que ce pic est exclusivement attribué à l'insertion de Na<sup>+</sup> exclusivement. Cette conclusion a été appuyée par le fait que ce pic est présent lorsque le film est transféré dans un électrolyte contenant Na<sup>+</sup> (NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .....), tandis qu'il disparaît lorsque le transfert est effectué dans un électrolyte pour lequel le cation est différent de Na<sup>+</sup> (KCl, LiCl, KNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>....) [27,34-36,49,51-54].

Dans ce contexte, nous avons observé un comportement similaire en transférant un de nos films composites dopés au  $\text{ClO}_4^-$  dans l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ). En effet, nous avons constaté que le second pic assigné à l'insertion du cation  $\text{Na}^+$  a pratiquement disparu, tandis que la stabilité du film reste intacte dans ce milieu acide. La figure IV-4 montre bien ces observations.

La participation du cation  $\text{Na}^+$  dans le processus de compensation de charge et l'électroneutralité du film peut être favorisée par sa petite taille, une grande mobilité ou sa faible énergie de solvation.



**Figure IV-3 :** Différents pics anodique et cathodique lors du transfert d'un film composite PPy/perchlorate/NPs de  $\text{CeO}_2$  synthétisé à 300 s et transféré dans  $\text{NaClO}_4$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )

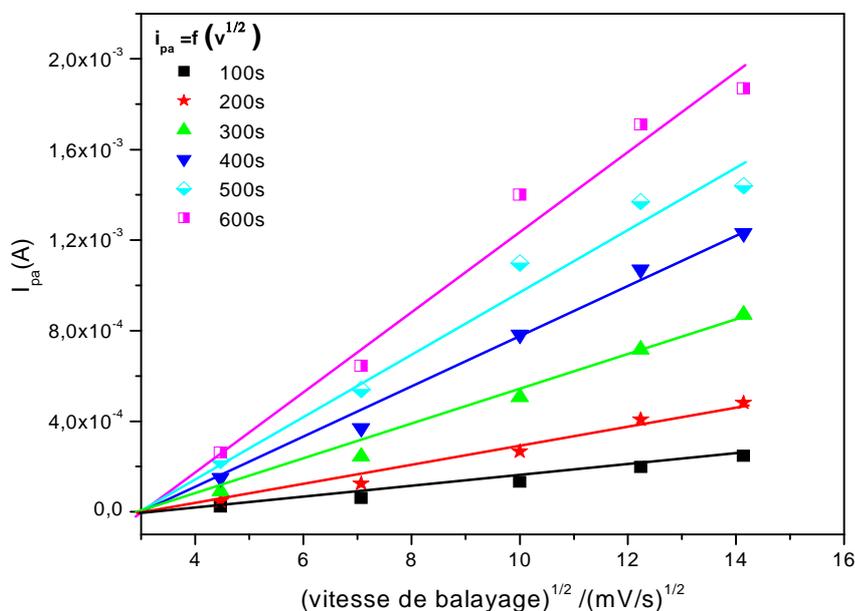


**Figure IV-4 :** Voltampérogrammes obtenus après transfert dans  $\text{HClO}_4$  ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) du film composite PPy/perchlorate/NPs de  $\text{CeO}_2$ : a) à différentes vitesses de balayage, b) plusieurs cycles pour  $V_b$ : 100 mV/s.

Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux qui rapportent le comportement redox du polypyrrole seul dans un milieu neutre. Une telle électroactivité d'un film hybride, contenant à la fois une matrice de polypyrrole et des particules incorporées, confirme encore une fois que la présence des NPs de CeO<sub>2</sub> n'a vraisemblablement pas modifié le processus de transfert de charge ni le niveau (état) de dopage du PPy.

Par ailleurs, nous constatons sur la figure IV-4a, qu'au fur et à mesure que l'épaisseur du film et la vitesse de balayage augmentent, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus anodiques, et le pic de réduction se déplace vers des potentiels plus cathodiques.

L'intensité du courant des pics anodique et cathodique augmente lorsque la vitesse de balayage ou l'épaisseur du film augmentent. Sur la figure suivante, nous avons porté la variation du courant du pic anodique  $I_{pa}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $I_{pa} = f(v_b^{1/2})$ ).

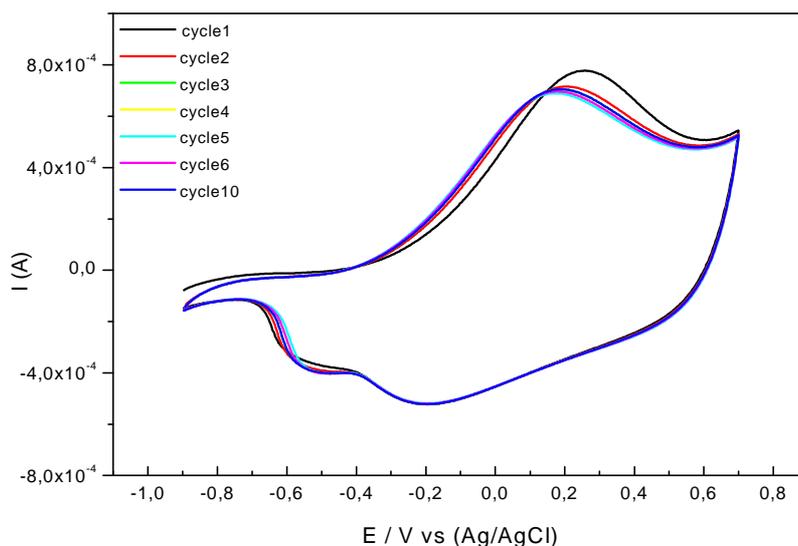


**Figure IV-5 :** Courbes de variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

A partir de cette figure, nous constatons que le courant du pic anodique varie de manière quasi-linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage. De plus, ces droites passent par l'origine de l'axe des courants, ce qui indique que le processus rédox est contrôlé par la diffusion, principalement pour les films de faibles épaisseurs. Un léger écart à la linéarité est enregistré dans le cas des films plus épais (500 et 600 s) aux vitesses de balayage élevées, ce qui témoigne vraisemblablement de l'existence d'une contrainte à la diffusion des ions due probablement aux propriétés mécaniques d'un film épais ou bien à l'association (l'intervention) d'autres phénomènes.

L'autre aspect étudié ici est la stabilité électrochimique qui reste un critère très important dans toute application (capteurs électrochimiques, piles, affichages électrochromes, couches protectrices...). Malgré leur comportement redox non-Nernstien, nous remarquons que nos films conservent une bonne stabilité lorsqu'ils sont soumis à des cyclages continus (plusieurs cycles), et ce quelle que soit leur épaisseur.

Les intensités de courant quasiment constantes ont été enregistrées pendant les différents cycles, ce qui traduit une stabilité remarquable de ces films pour les différentes épaisseurs. Un tel comportement est couramment rapporté pour le PPy seul. Autrement dit, les nanoparticules d'oxyde ne perturbent pas la stabilité du PPy.

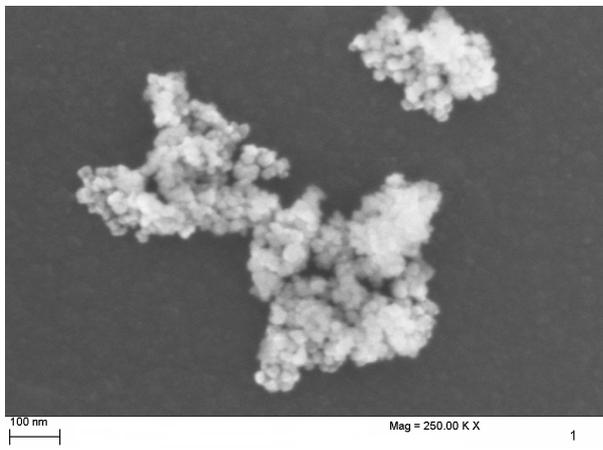


**Figure IV-6 :** CV de transfert dans NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) du film composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisé à 400 s pendant plusieurs cycles à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

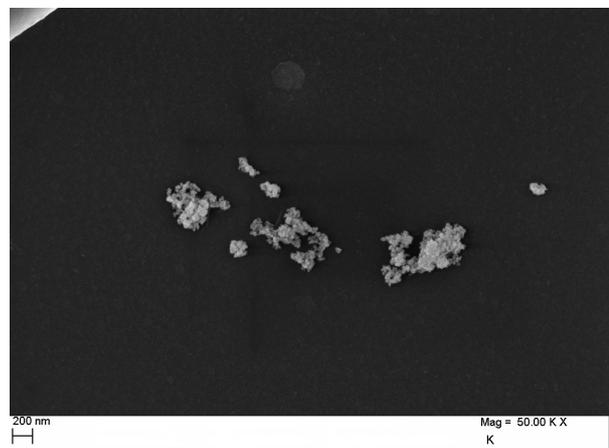
### IV.2.1.2 Caractérisation par MEB et EDS

Juste après leur synthèse, les films ont été rincés à l'eau bi-distillée pour éliminer tout résidu de sel, d'électrolyte ou de monomère, puis, ont été séchés à l'air comprimé.

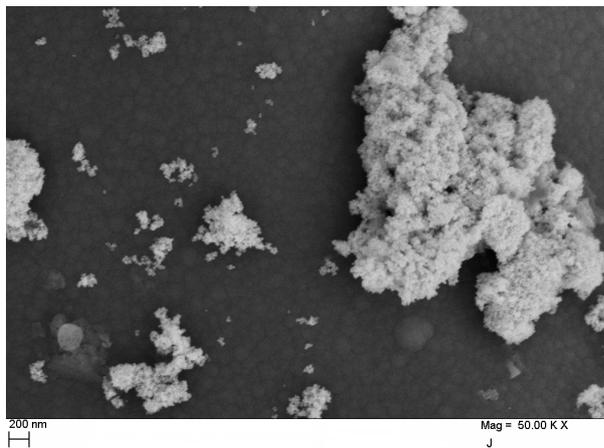
Des dépôts noirs, d'aspects lisses, adhérents et conducteurs ont été obtenus pour les différents temps appliqués. Afin de visualiser de plus près la morphologie et la surface de ces films, nous avons effectué des observations MEB (SEM-FEG). La figure IV-7 montre quelques-unes des images obtenues:



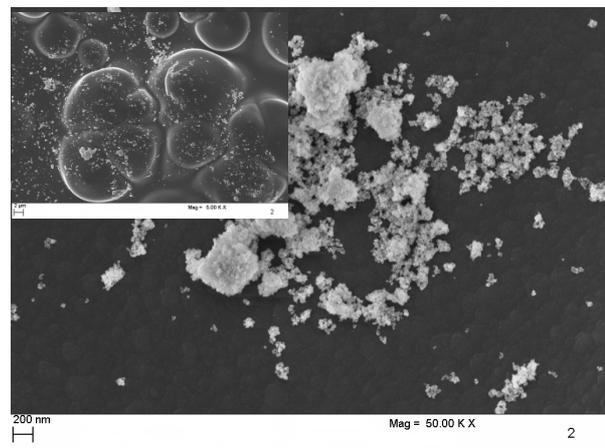
(a)



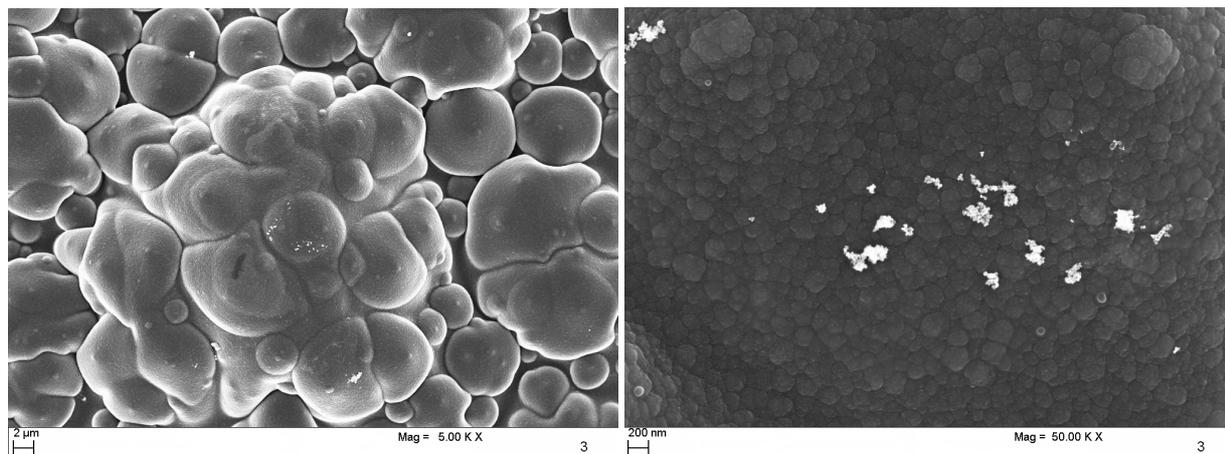
(b) 200s



(c)



(d)

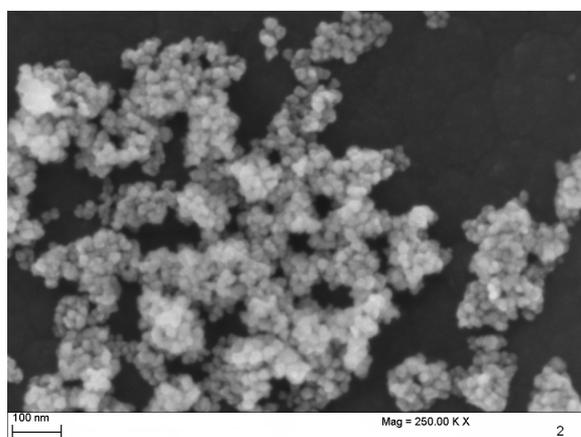


(e) et (f)

**Figure IV-7 :** Images SEM-FEG des films composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> électrodéposés durant différents temps de synthèse.

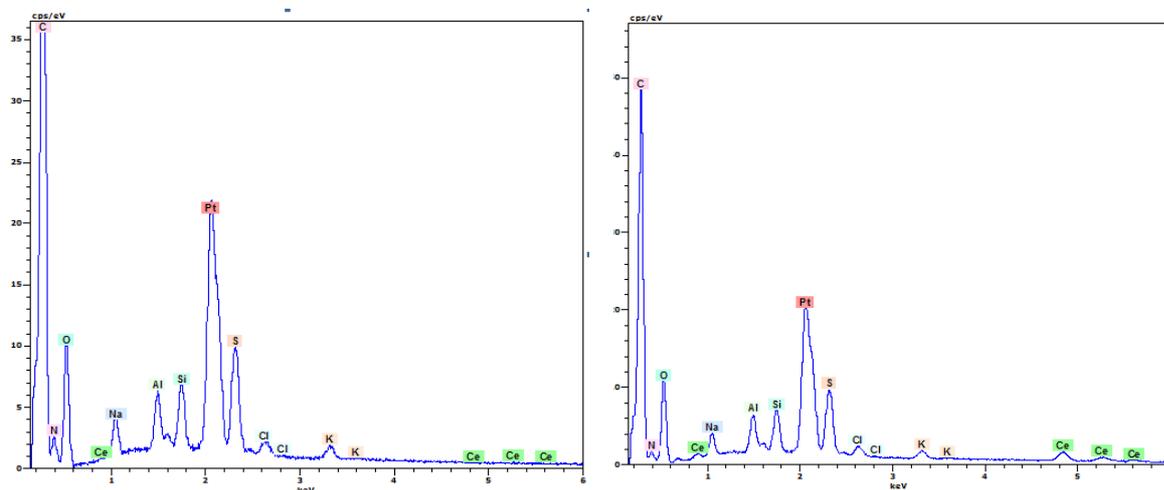
Nous observons sur les différentes images qu'au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente, l'épaisseur du film devient de plus en plus importante. Une rugosité importante est observée pour le film le plus épais (600 s) comme l'illustrent les images (e) et (f). Les films présentent une morphologie globulaire de type chou-fleur comme mentionné fréquemment dans la littérature dans le cas du polypyrrole.

Par ailleurs, nous constatons la présence d'agglomérats de particules dispersés de manière hétérogène sur la surface des films. Ces amas sont formés de particules de taille nanométrique comme le montre l'image prise à fort grossissement (250 000 fois) sur le film imagé sur la figure IV-7d (voir figure IV-8).

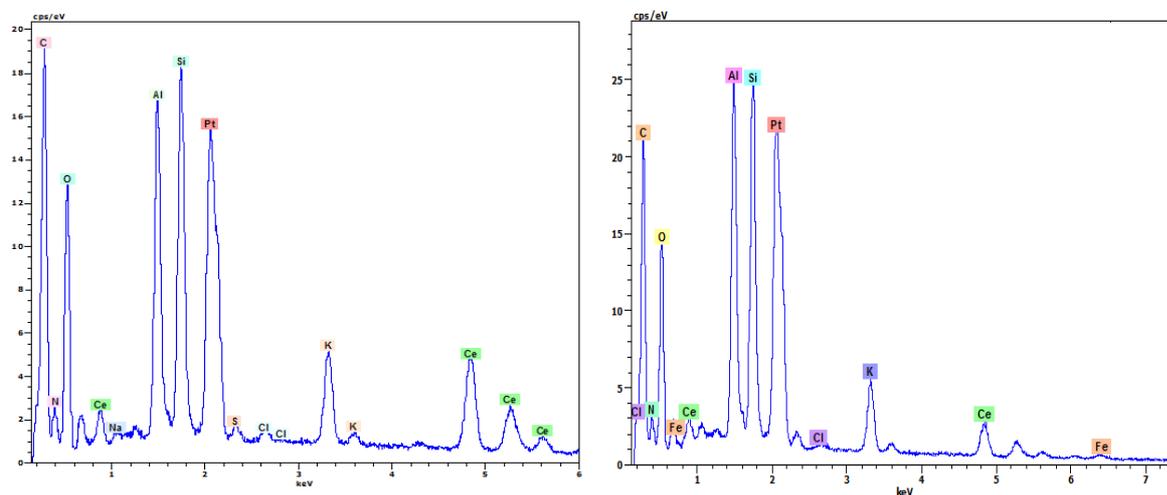


**Figure IV-8 :** Image SEM-FEG au grossissement 250 000 fois du film composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> (d) synthétisé durant  $t = 400s$

Afin de vérifier l'identité et la composition chimique des particules agglomérées, nous avons effectué une microanalyse EDS. La figure suivante représente les spectres EDS d'analyses réalisées sur quelques films



*Analyse globale*



*Analyse locale*

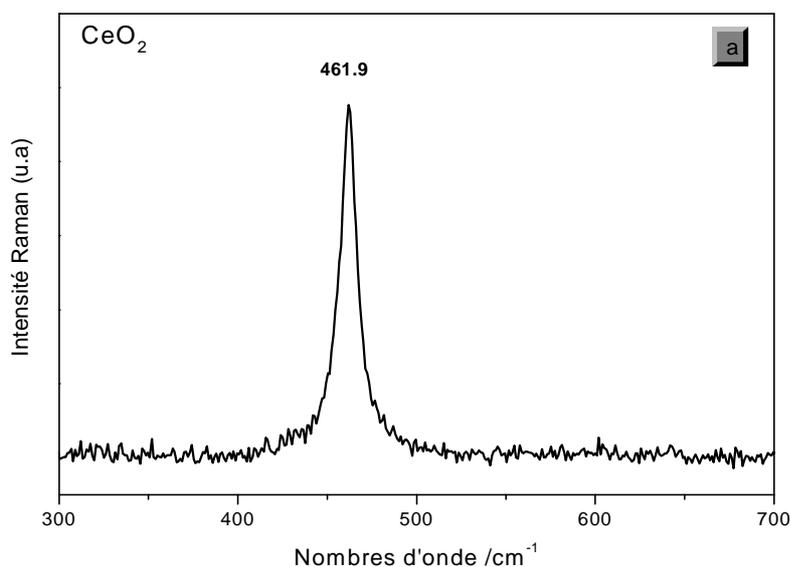
*Figure IV-9 : Spectres EDS d'analyse globale et locale du composite PPy/CeO<sub>2</sub>*

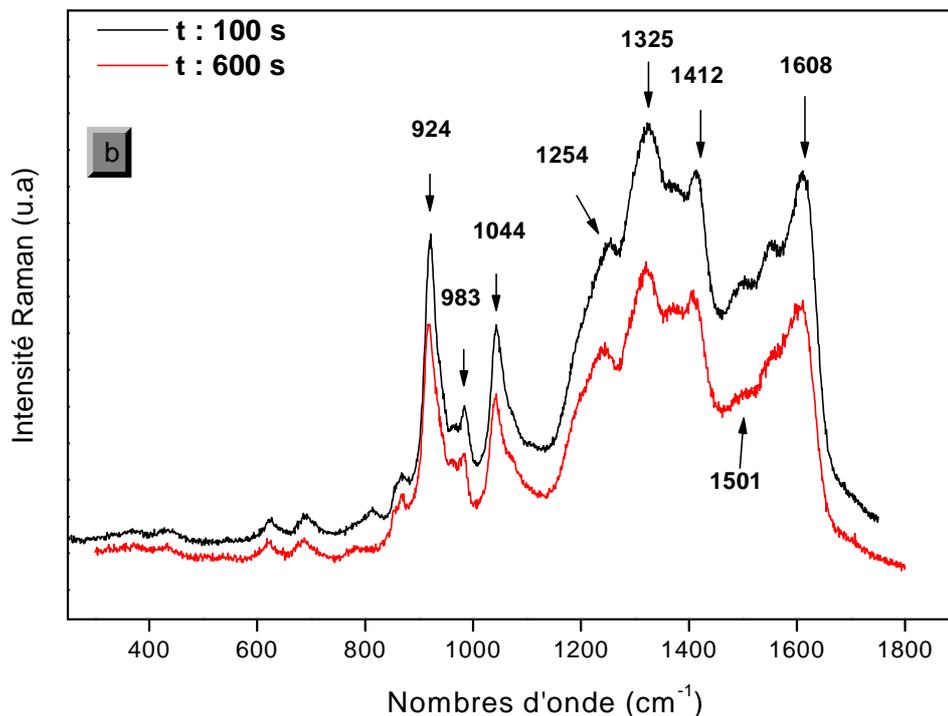
Les spectres obtenus pour les différents films mettent en évidence l'existence de l'élément cérium qui provient des NPs de cériine incorporées. L'analyse globale de la matrice révèle la présence effective d'une très faible quantité de cérium. En revanche, une analyse très locale effectuée sur les grains confirme qu'il s'agit bien de nanoparticules de CeO<sub>2</sub>. Il reste à signaler que les autres éléments chimiques détectés par microanalyse proviennent soit du squelette de la matrice polypyrrole (C, N), soit des ions dopants (Na, Cl, O) ou bien encore du substrat (Pt et mica).

### *IV.2.1.3 Caractérisation par spectroscopie Raman*

Les nanoparticules d'oxyde de cérium ainsi que les films composites ont été caractérisés par spectroscopie Raman. La figure IV-10 (courbes (a) et (b)) illustre les spectres obtenus :

L'oxyde de cérium (spectre (a)), présente un pic intense situé aux alentours de 462 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison Ce-O [55] et elle est sensible aux vacances en oxygène, à la taille des grains et à l'état de dopage [56].





**Figure IV-10 :** Spectres Raman de a) NPs d'oxyde de cérium, b) films composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisés à 100 s et 600 s

Les spectres Raman des matériaux composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisés à 100 s et 600 s sont représentés sur la courbe (b). Les différentes bandes de vibrations localisées à 1608, 1412, 1325, 1254, 1044, 983 et 924 cm<sup>-1</sup> sont très proches des bandes caractéristiques correspondant aux différents modes de vibrations du polypyrrole dans son état oxydé (conducteur) [57-60]. En effet, la bande située à 924 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations de déformation du noyau pyrrolique et d'élongation des liaisons C-H situées en dehors du plan. Cette bande est associée à la structure bipolaronique de la forme oxydée du polymère.

En outre, les deux bandes caractéristiques de la structure polaronique sont localisées à 983 et 1044 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont assignées aux vibrations de déformation du noyau pyrrolique et à l'élongation symétrique des liaisons C-H du plan respectivement. La bande aux alentours de 1500 cm<sup>-1</sup> est attribuée au squelette aromatique du polypyrrole dans son état oxydé.

Par ailleurs, nous relevons sur ces spectres d'autres bandes caractéristiques d'un polymère dans son état conducteur (oxydé) ; la bande localisée à 1608 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations

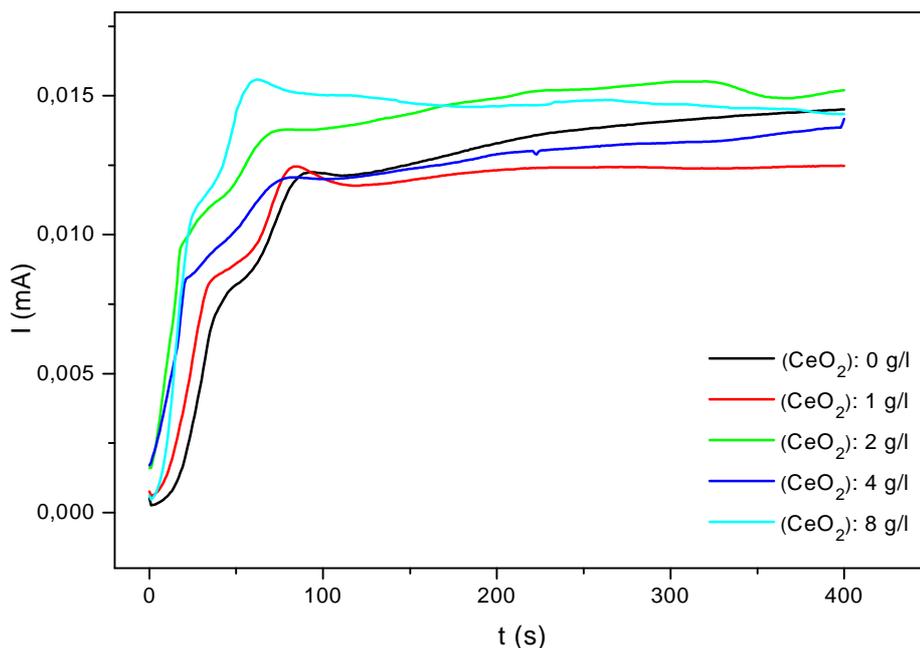
mixtes d'élongation des doubles liaisons C=C du cycle et des liaisons C-C inter-cycles, tandis que les pics situés à 1325 et 1254 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations antisymétriques d'élongations des liaisons C-N, C-H du plan et à la déformation des liaisons N-H du plan [58].

La bande caractéristique de CeO<sub>2</sub> est masquée dans les spectres relatifs aux composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> en raison de sa faible intensité. Ceci peut aussi indiquer que la quantité d'oxyde est infime dans la zone analysée par le faisceau Raman.

### ***IV.3 Synthèse de films composites de différents teneurs en CeO<sub>2</sub>***

Dans une autre série de synthèse de composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub>, nous avons maintenu fixe une durée de dépôt de 400 s, une concentration pour l'électrolyte NaClO<sub>4</sub> de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, et nous avons par contre introduit des quantités croissantes de nanoparticules d'oxyde de cérium de 1, 2, 4 et 8 g.L<sup>-1</sup> dans la solution d'électrosynthèse afin d'évaluer leur effet sur la charge en NPs de CeO<sub>2</sub> dans les films de polypyrrole obtenus. A titre comparatif, nous avons aussi synthétisé dans ces mêmes conditions un film de polypyrrole en l'absence de nanoparticules d'oxyde de cérium.

La figure IV-11 représente les chronoampérogrammes de synthèse du polypyrrole seul et des composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> pour différents teneurs en oxyde de cérium dans la solution d'électrosynthèse. Nous constatons qu'aucune différence notable n'est à signaler concernant l'allure des chronoampérogrammes de synthèse des films en absence ou en présence de quantités croissantes de nanoparticules de CeO<sub>2</sub>. Ces courbes reflètent les deux étapes, déjà décrites dans les paragraphes précédents, de l'électrodépôt de films de polypyrrole : une première étape correspondant à la nucléation, suivie d'une deuxième étape durant laquelle la croissance du film a lieu.



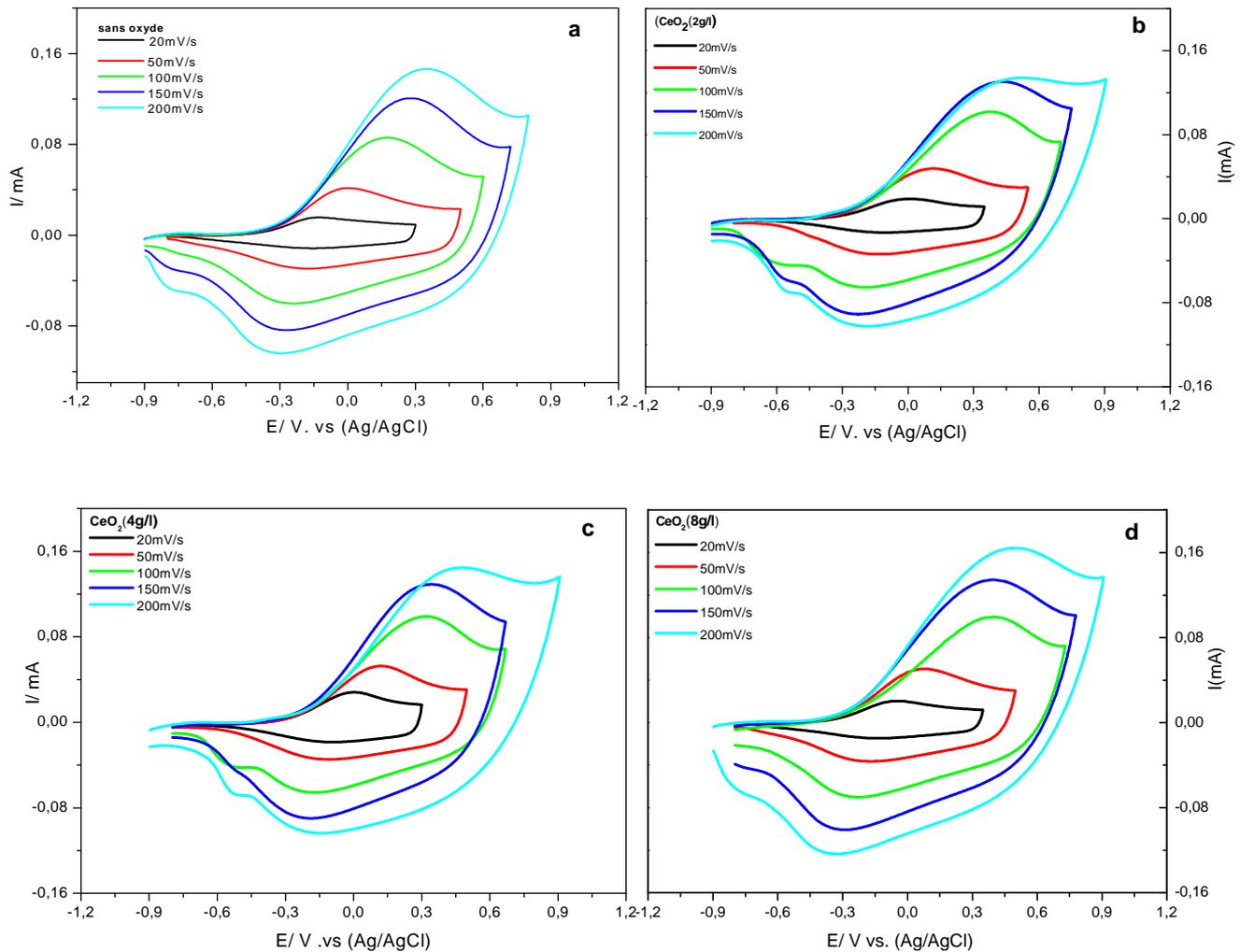
**Figure IV-11** : Courbes  $I=f(t)$  d'électrodépôt à 0,65 V vs. Ag/AgCl du composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> pour différentes teneurs en NPs de CeO<sub>2</sub> dans la solution d'électrosynthèse, [Pyr] : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NaClO<sub>4</sub>] : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

### IV.3.1 Caractérisation des films

#### IV.3.1.1 Caractérisation par voltamétrie cyclique

Le comportement électrochimique des films obtenus a été étudié par voltampérométrie cyclique. Les films sont transférés dans une solution aqueuse de NaClO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Différentes vitesses de balayages ont été appliquées dans un domaine de potentiel de -1 à +1 V. La figure IV-12 présente les voltampéromogrammes enregistrés. Nous constatons que les voltampéromogrammes obtenus en absence et en présence de quantités progressives d'oxyde sont pratiquement semblables en termes d'allure. Ceci démontre que le comportement rédox du matériau composite n'est pas sensible à la présence des NPs d'oxyde de cérium.

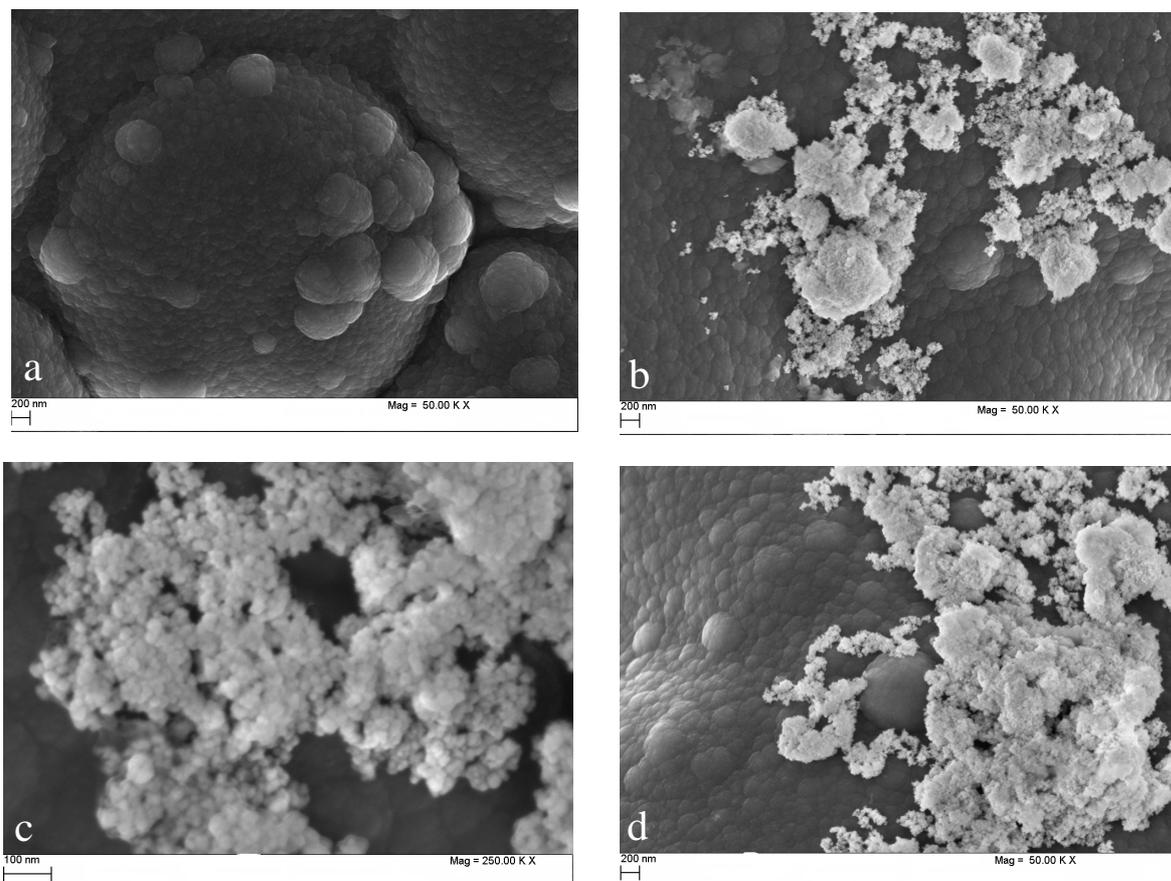
Tout comme les films de différentes épaisseurs, nous relevons sur les différentes courbes l'apparition d'une vague d'oxydation assez large, ce qui peut être dû à une distribution non-uniforme des longueurs des chaînes, et de deux vagues de réduction. Ces vagues accompagnent les échanges d'ions et du solvant entre le film et le milieu électrolytique afin de conserver son électroneutralité lors de sa conversion rédox.



**Figure IV-12** : CV de transfert dans NaClO<sub>4</sub>(0.1M) à différentes vitesses de balayage, pour des films composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> obtenus dans des solutions aqueuses d'électrosynthèse contenant NaClO<sub>4</sub> (0,1 M) et de NPs de CeO<sub>2</sub> : **a**) 0 g/L, **b**) 2 g/L, **c**) 4 g/L et **d**) 8 g/L

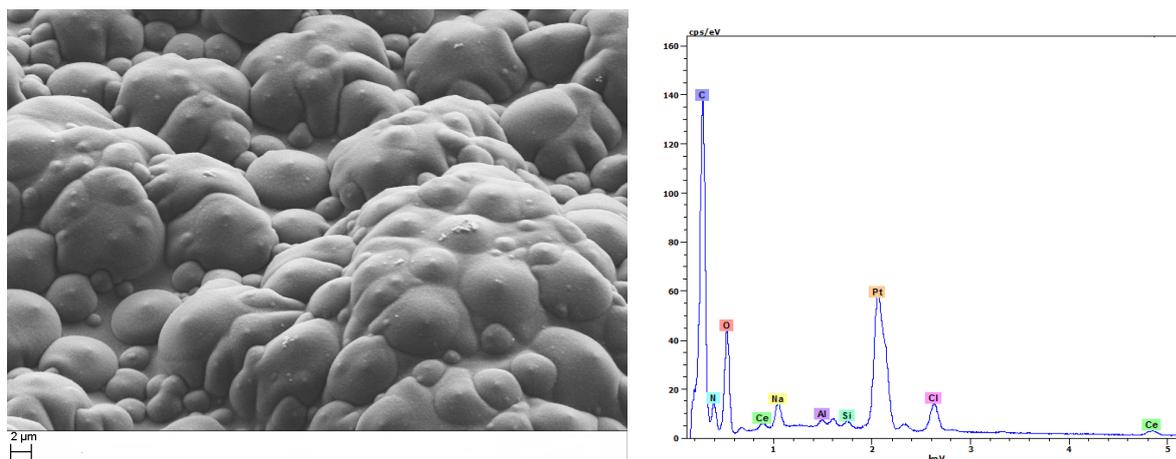
### IV.3.1.2 Caractérisation par MEB-EDS

Les films synthétisés en absence et en présence de quantités croissantes d'oxyde ont été caractérisés par SEM-FEG.



**Figure IV-13** : Images SEM-FEG des films composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> obtenus dans des solutions aqueuses d'électrosynthèse contenant NaClO<sub>4</sub> (0,1 M) et de NPs de CeO<sub>2</sub> : a) 0 g/L, b) 2 g/L, c) 4 g/L et d) 8 g/L.

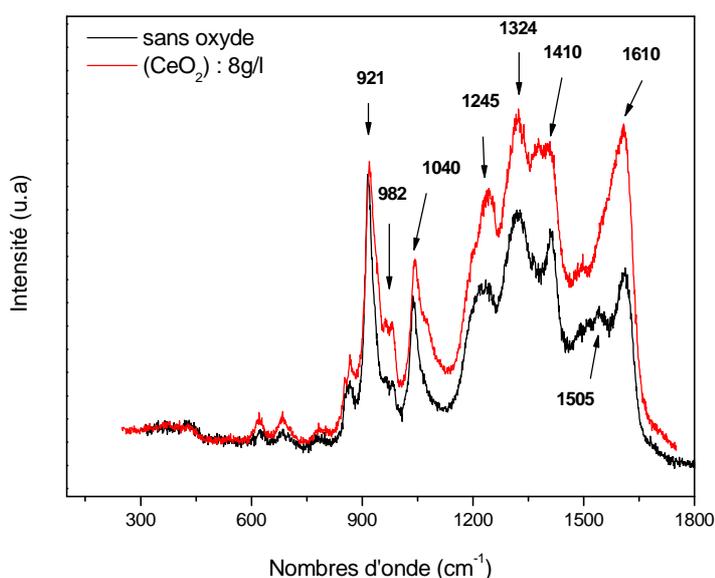
Les images SEM-FEG présentées sur la figure IV-13, montrent que la structure ou la morphologie de type chou-fleur n'a pas été altérée par la présence de quantités croissantes de nanoparticules d'oxyde. Par contre, nous constatons que l'agglomération devient de plus en plus importante à la surface du film de polypyrrole lorsque l'on augmente la quantité de nanoparticules d'oxyde dans la solution d'électrosynthèse. La taille des agglomérats varie de quelques dizaines de nanomètres pour atteindre jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  dans certains endroits. Notons par ailleurs que la microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) confirme la présence du cérium même dans des endroits où les amas de NPs d'oxyde ne sont pas superficiellement présents, ce qui met en évidence l'incorporation effective de l'oxyde au sein du volume du polymère.



**Figure IV-14 :** Image SEM-FEG et spectre EDS d'un film composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> obtenus dans une solution aqueuse d'électrosynthèse contenant NaClO<sub>4</sub> (0,1 M) et des NPs de CeO<sub>2</sub> (1 g/L en solution).

### IV.3.1.3 Caractérisation par Raman

La figure IV-15 montre les spectres Raman enregistrés pour deux films, l'un ne contenant pas de nanoparticules d'oxyde et l'autre contenant des NPs d'oxyde de cérium car électrosynthétisé à partir d'une solution électrolytique contenant des NPs d'oxyde de cérium à raison de 8 g/L. L'analyse de ces spectres révèle que les bandes caractéristiques observées sur ces spectres correspondent bien aux différents modes de vibrations du polypyrrole dans son état conducteur.



**Figure IV-15 :** Spectres Raman du polypyrrole seul (en noir) et du composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> (en rouge) obtenus dans des solutions aqueuses d'électrosynthèse contenant NaClO<sub>4</sub> (0,1 M) et des NPs de CeO<sub>2</sub> (8 g/L en solution)

Le tableau IV-1 résume les principales bandes de vibrations et leurs attributions respectives.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
921	Vibration de déformation du cycle
982, 1040	Vibration d'élongation et déformation des C-H du plan
1245, 1325	Vibration des liaisons C-H et N-H du plan
1410	Vibration de déformation des liaisons C-N
1610	Vibration d'élongation des liaisons C=C et C-C inter cycles

*Tableau IV-1 : Principales vibrations Raman correspondantes au matériau composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub>.*

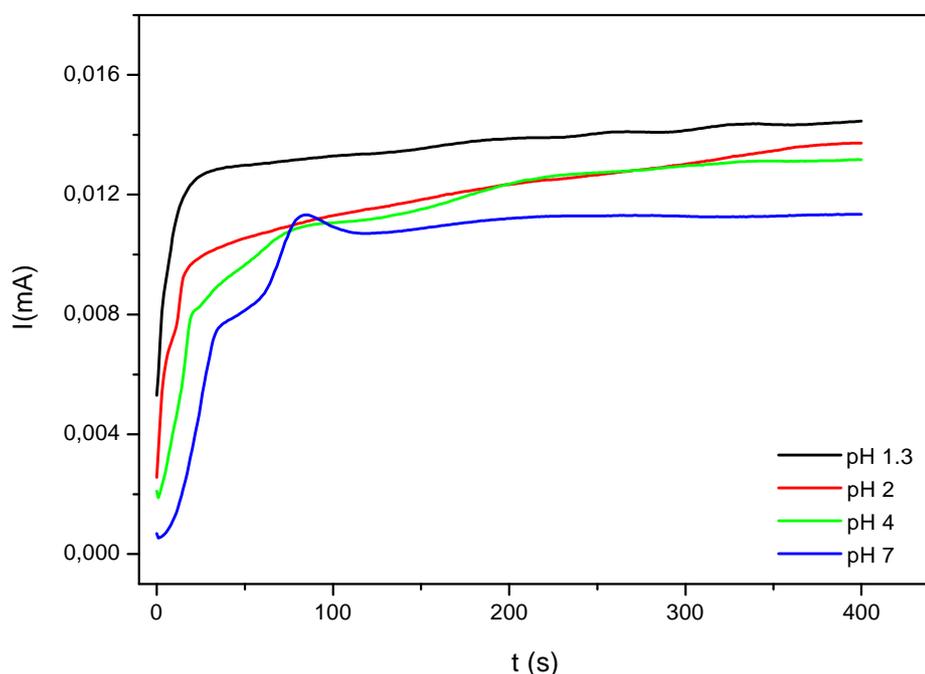
#### ***IV.4 Synthèse de films composites à différents pH***

Lors des deux premières séries de matériaux composites PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> (à différentes épaisseurs et différentes teneurs en oxyde), nous avons soulevé le problème d'agglomération des nanoparticules observé par SEM-FEG. D'un autre côté, nous avons remarqué une forte tendance à la floculation des NPs au fond de la cellule lorsque le temps d'électrodépôt ou la teneur en oxyde augmente. La raison est sans doute liée à la charge de surface de l'oxyde définie par le point isoélectrique (PIE).

En effet, le phénomène de floculation auquel nous assistons n'est pas étrange, vu que le pH du milieu (neutre) dans lequel nous opérons est très proche du PIE estimé à 7,4 par zétamétrie. Or, il est admis qu'à des pH voisins du PIE, une suspension est instable car la surface des nanoparticules est neutre et leurs forces de maintien au sein de la solution sont très faibles. Par ricochet, la tendance à la floculation se manifeste, ce qui se répercute directement, dans notre cas, sur la non-homogénéité et la distribution aléatoire des NPs incorporées dans la matrice du PPy au cours de la phase d'électrodépôt.

Pour pallier à ce problème, nous avons tenté de réaliser l'électrosynthèse de nos matériaux composites à des pH acides, inférieurs au PIE. Dans ce domaine de pH, la surface des particules sera chargée positivement, ce qui crée des forces répulsives entre elles de sorte à les stabiliser au sein de l'électrolyte de synthèse. Les particules seront ainsi mieux dispersées.

Différentes valeurs de pH, à savoir 1,3; 2; 4 et 7 ont été choisies. La synthèse a été menée dans une solution aqueuse contenant NaClO<sub>4</sub> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 1g/L d'oxyde de cérium et du pyrrole à 0,11 mol.L<sup>-1</sup>. Le pH des solutions a été ajusté en introduisant des quantités appropriées d'acide perchlorique HClO<sub>4</sub>. Il est important de mentionner ici que, lors de la préparation de nos solutions électrolytiques à des pH plus acides, nous avons remarqué que celles-ci devenaient de plus en plus opaques. Ce phénomène est synonyme d'une moindre floculation et d'un meilleur maintien des nanoparticules au sein de la suspension, et donc, autrement dit, d'une meilleure stabilité de la solution colloïdale électrolytique ainsi préparée.



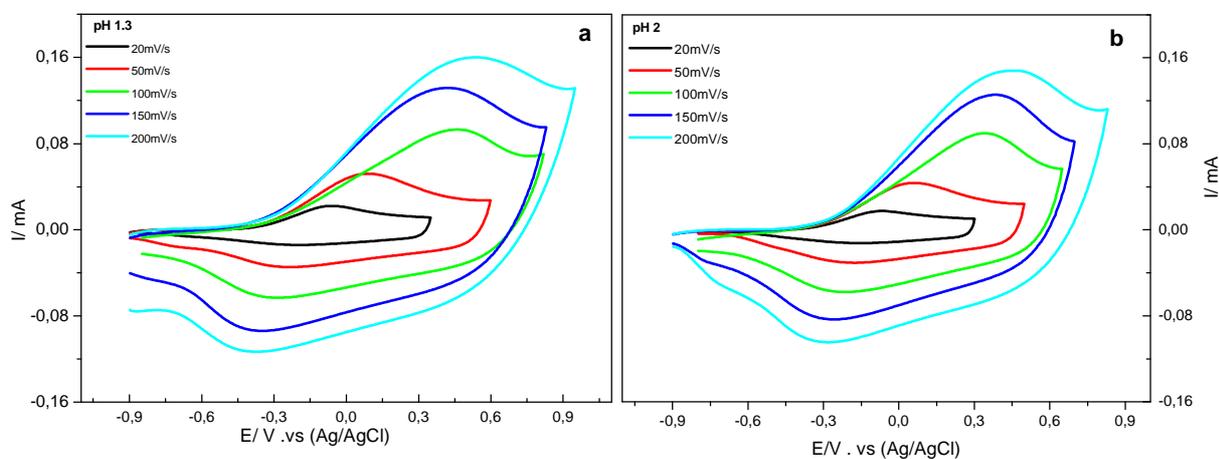
**Figure IV-16 :** Courbes  $I=f(t)$  obtenues lors de l'électrodépôt à 0,65 V vs. AgCl/Ag du matériau composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> pour différentes valeurs de pH. [Pyr] : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NaClO<sub>4</sub>] : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, NPs de CeO<sub>2</sub> : 1 g/L.

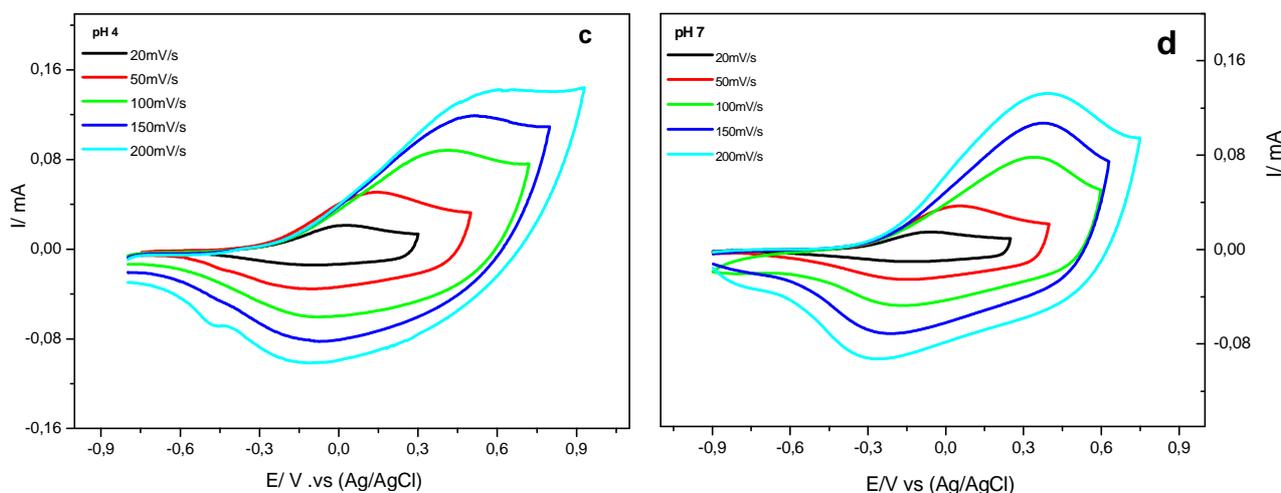
Sur la figure IV-16, sont représentés les chronoampérogrammes obtenus au cours de l'électrodépôt de films composites à différents pH. Nous constatons que ces courbes correspondent bien à celles caractéristiques de l'électrodépôt du polypyrrole (voir Figures IV-1 et IV-11). Nous distinguons les deux étapes classiques : nucléation puis croissance du film. Toutefois, une légère différence peut être relevée en comparant la courbe de synthèse en milieu neutre à celles du milieu acide. En effet, l'étape de nucléation des films en milieu acide s'effectue de manière très rapide, autrement dit, en l'espace de quelques secondes, alors qu'elle nécessite près de 100 s à pH 7. De plus, le petit pic de courant qui précède l'étape de croissance du film a disparu en milieu acide. Grzeszczuk *et al.* [61] attribuent ce pic à la croissance en 2D du film en se basant sur un modèle d'équations théoriques. En d'autres termes, dans notre milieu acide, la croissance du film en 3D prend place d'emblée, c'est-à-dire dès les premières secondes.

#### IV.4.1 Caractérisation des films

##### IV.4.1.1 Caractérisation par voltamétrie cyclique

Les différents voltampérogrammes présentés sur cette figure montrent une fois de plus le comportement redox ordinaire de films de polypyrrole. A l'instar des deux premières séries de matériaux composites, nous constatons qu'indépendamment du pH de synthèse un pic d'oxydation et deux pics de réduction apparaissent sur ces voltampérogrammes. Ces pics sont associés au processus de dopage/dédopage du film qui implique des échanges d'anions, de cations et probablement de solvant à l'interface film/solution électrolytique.

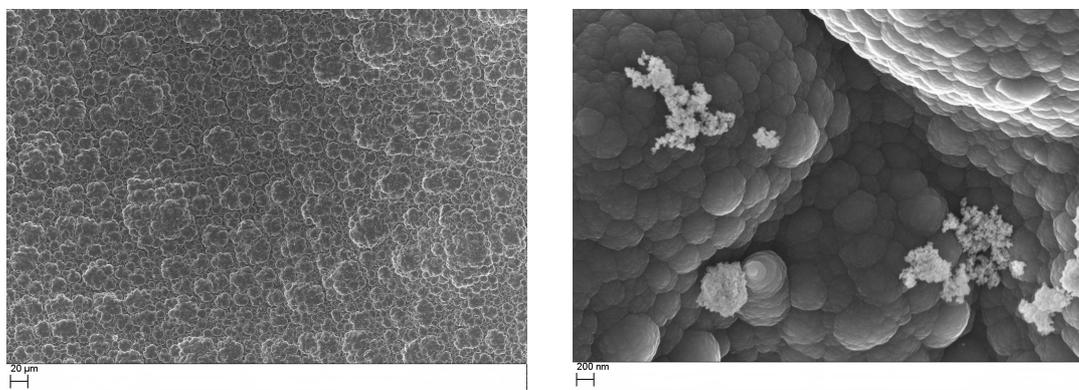




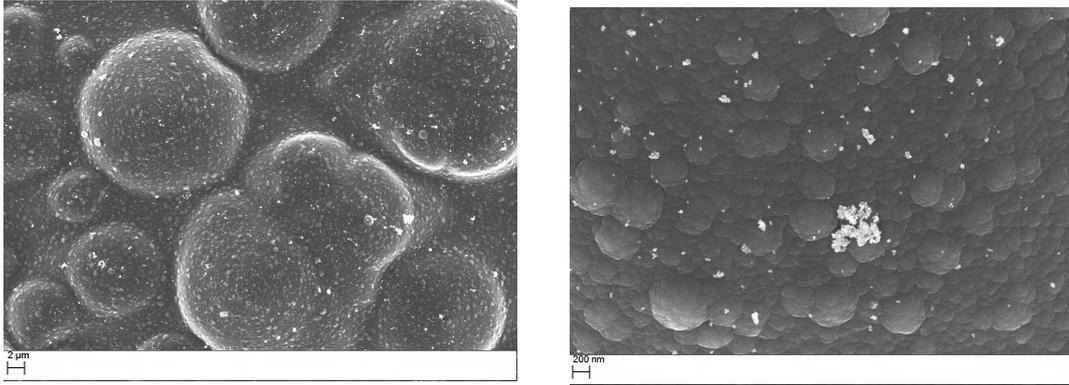
**Figure IV-17 :** CV de transfert dans NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) à différentes vitesses de balayage, pour des films synthétisés à différents pH : **a)** 1,3, **b)** 2, **c)** 4 et **d)** 7.

#### IV.4.1.2 Caractérisation par MEB

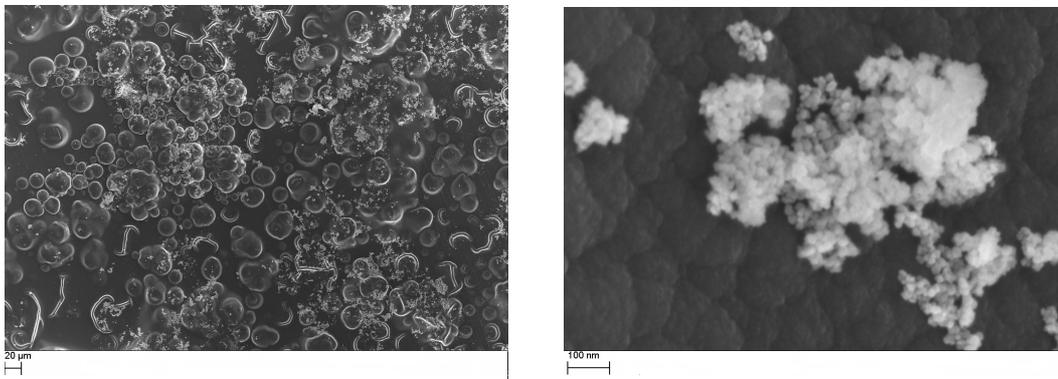
La surface des films synthétisés à différents pH a été visualisée par SEM-FEG. La figure IV-18 présente les images obtenues. Celles-ci montrent que le polypyrrole conserve sa morphologie ordinaire pour les différents pH utilisés du milieu électrolytique de synthèse. Néanmoins, nous remarquons que la taille des agglomérats a diminué et la distribution des NPs au sein de la matrice de polypyrrole est améliorée de manière significative, notamment à pH 1,3 et 2. Pour un pH de 4, on retrouve de nouveau la tendance à la formation d'agglomérats dont la taille globale augmente.



**pH 1.3**



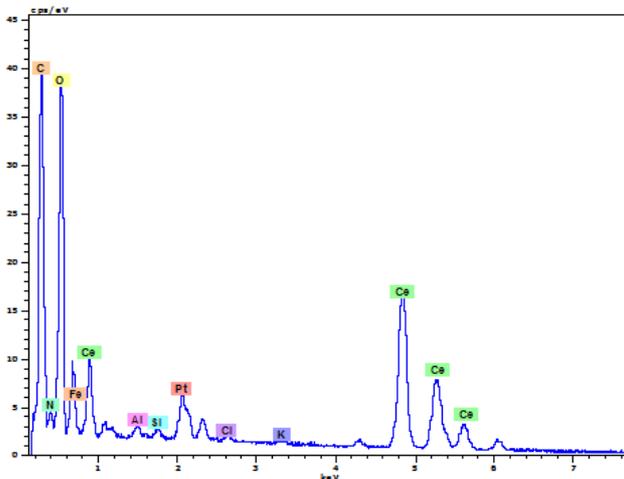
pH 2



pH 4

**Figure IV-18 :** Images SEM-FEG des films composites synthétisés à pH 1,3; 2 et 4

La microanalyse EDS effectuée sur les grains confirme qu'il s'agit bien de nanoparticules d'oxyde de cérium (figureIV-19) :



**Figure IV-19 :** Spectre EDS (sur les grains) d'un film composite PPy/perchlorate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisé à pH 4

Dans un milieu colloïdal qui devient de plus en plus acide, la densité de charge positive accumulée sur la surface des particules solides d'oxyde croît et les forces répulsives entre ces particules augmentent. Ces forces répulsives jouent un rôle important dans le maintien des NPs au sein de la suspension et dans la stabilité des solutions électrolytiques colloïdales. La taille des agrégats de NPs au sein de la solution diminue, et par conséquent la floculation de celles-ci décroît, ce qui est certainement à l'origine de l'opacité des solutions acides que nous avons évoquée plus haut.

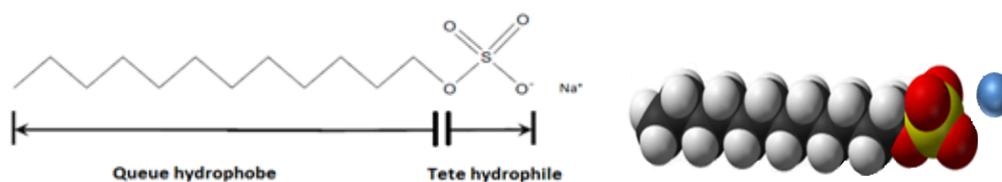
L'électrodépôt de films composites (PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>) dans de telles solutions acides, dans lesquelles une meilleure répartition des particules est favorisée par des forces répulsives, constitue une des solutions alternatives que nous proposons afin de réduire le taux d'agrégation et permet ainsi d'aboutir à des films où la distribution de l'oxyde est sensiblement meilleure.

#### ***IV.5 Synthèse de films composites en présence d'un tensioactif (dodécyl sulfate de sodium SDS)***

Dans une seconde approche ayant pour but de diminuer le taux d'agrégation et d'uniformiser la distribution des NPs au sein du film composite, nous avons introduit un tensioactif dans la solution colloïdale électrolytique d'électrodépôt.

Par définition, un tensioactif est un composé chimique qui, en s'adsorbant aux interfaces, modifie la tension superficielle entre ces surfaces en abaissant l'énergie libre de l'interface. La propriété principale d'un tensioactif est essentiellement liée à sa structure amphiphile. Cette structure, dans laquelle une tête hydrophile (par exemple ionique) est associée à une partie hydrophobe (ou lipophile, par exemple une chaîne alkyle), lui confère une aptitude à la formation d'assemblages moléculaires appelés micelles selon le milieu environnant (eau ou huile). Ainsi, en milieu aqueux, un tensio-actif ionique formera des micelles, lorsque sa concentration dépasse sa concentration micellaire critique (cmc), dans lesquelles les têtes ioniques hydrophiles et les chaînes alkyles hydrophobes seront orientées respectivement vers l'extérieur et l'intérieur des micelles formées.

Dans notre cas, nous avons utilisé le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif. La formule chimique du SDS est C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na et sa formule développée est représentée ci-dessous :

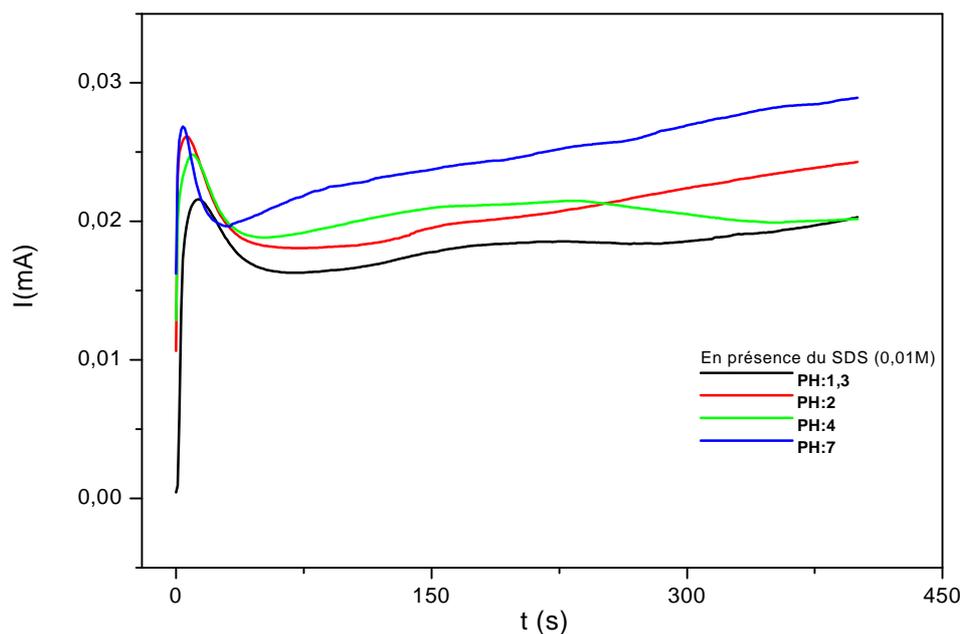


Un phénomène d'adsorption de ce type de tensioactif à la surface de nanoparticules d'oxydes est également envisageable. Dans ce cas, la queue hydrophobe apolaire (formée de la chaîne hydrocarbonée) du DS<sup>-</sup> est exposée à la solution, tandis que la tête hydrophile polaire (groupement sulfate) est orientée vers la surface de l'oxyde. Nous rappelons que nous opérons dans un milieu acide, et la surface de l'oxyde est donc chargée positivement, ce qui justifie l'interaction préférentielle tête hydrophile du tensioactif/surface chargée de l'oxyde. Notons que l'exposition forcée et thermodynamiquement défavorable des chaînes alkyles à la solution aqueuse est susceptible d'entraîner la formation d'une bicouche de tensioactif à la surface des nanoparticules dans laquelle la disposition de la deuxième couche conduit à l'orientation des têtes ioniques vers la solution afin de produire ainsi une situation thermodynamiquement plus favorable.

En plus de ses propriétés tensioactives, l'anion dodécylsulfate (DS<sup>-</sup>) peut également jouer le rôle d'anion-dopant volumineux lors du processus d'électropolymérisation du pyrrole, comme cela a déjà été rapporté dans plusieurs travaux [12,34,62].

Dans notre travail, la synthèse de films composites PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> a été réalisée en mode potentiostatique dans une solution acidifiée par HClO<sub>4</sub> à différents pH (1,3 ; 2 ; 4 et 7). Dans cette solution, nous avons introduit du SDS à 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>, du pyrrole à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et des NPs de CeO<sub>2</sub> à 1 g/L.

La figure IV-20 ci-dessous présente les chronoampérogrammes enregistrés lors de la synthèse des films composites PPy/CeO<sub>2</sub> en présence du SDS.



**Figure IV-20 :** Courbes  $I = f(t)$  d'électrodépôt de matériaux composites PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> en présence de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS à différents pH fixés par HClO<sub>4</sub>. NPs de CeO<sub>2</sub> : 1 g/L.

Comme dans le cas de toutes les synthèses décrites précédemment, on retrouve bien sur ces courbes les deux étapes principales de l'électropolymérisation du pyrrole, en l'occurrence, au-delà de la charge de la double couche, la nucléation suivie de la croissance du film.

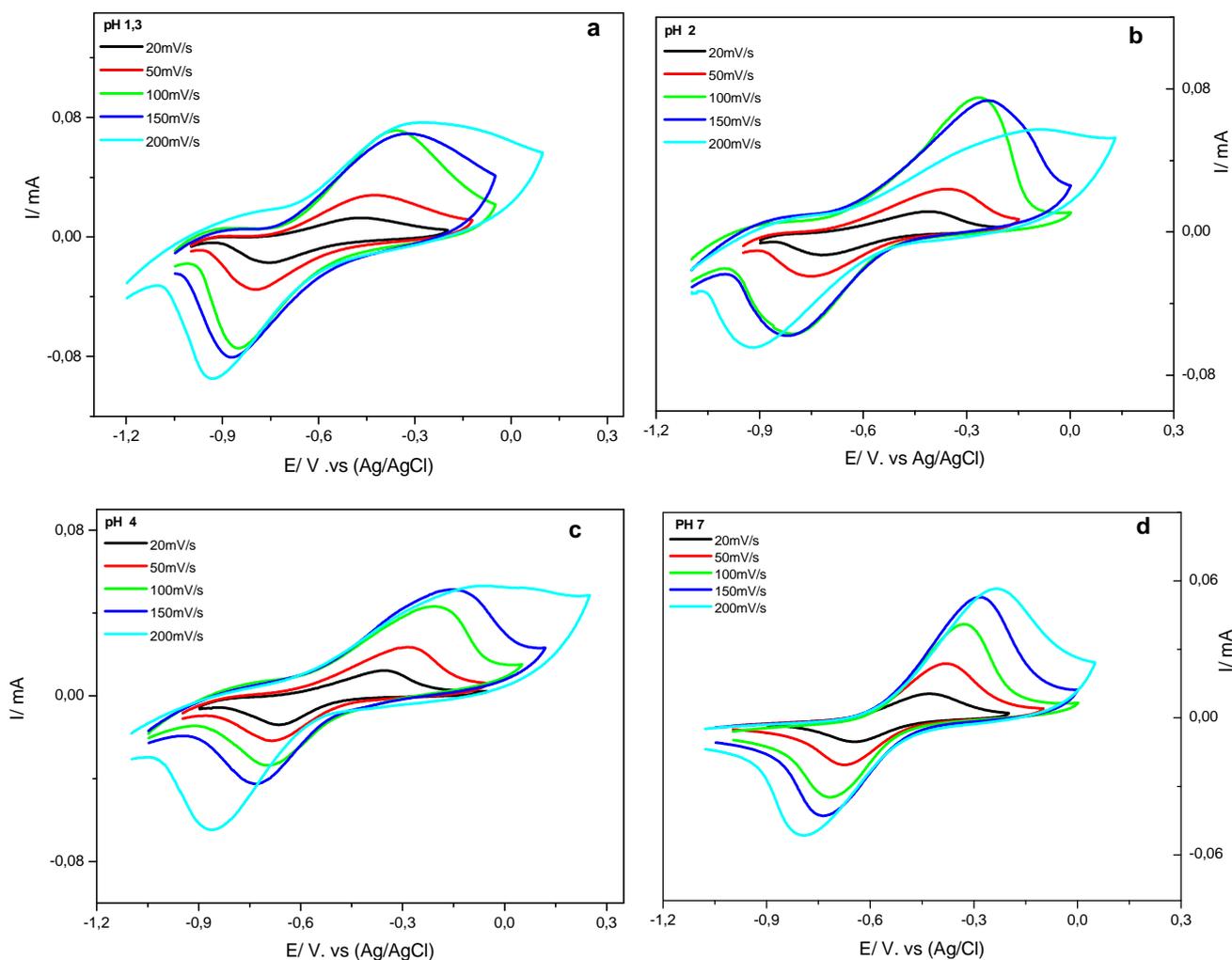
Néanmoins, nous relevons une différence dans l'allure de ces chronoampérogrammes par rapport à celle des précédents. En effet, nous remarquons d'un côté que l'étape de nucléation est extrêmement rapide et ne dure que quelques secondes. De l'autre côté, et contrairement aux courbes enregistrées précédemment en milieu acide, nous retrouvons des oscillations de courant avant que le courant ne suive une croissance monotone, ce qui suggère que la croissance en volume du film ne devient régulière qu'une fois la surface recouverte d'une première couche de polypyrrole.

Il est utile de noter que la différence d'allure des courbes peut aussi être le résultat de la présence de DS<sup>-</sup> comme anion dopant, qui pourrait s'insérer préférentiellement dans le film au détriment de l'anion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> présent dans la solution.

### IV.5.1 Caractérisation des films:

#### IV.5.1.1 Caractérisation par voltamétrie cyclique

La réponse électrochimique des films synthétisés a été examinée dans NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) par voltampérométrie cyclique pour différentes vitesses de balayage, dans un domaine de potentiel de -1,2 à 0,3 V vs. Ag/AgCl (figure IV-21).



**Figure IV-21 :** CV de transfert dans NaClO<sub>4</sub> (0,1 M) à différentes vitesses de balayage des films synthétisés en présence du SDS et à différents pH fixés par HClO<sub>4</sub>: a) 1.3, b) 2, c) 4 et d) 7.

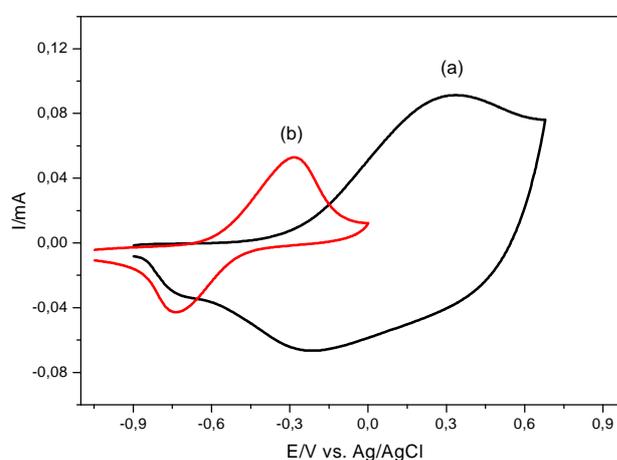
Les voltampérogrammes représentés sur la figure IV-21 illustrent la réponse rédox assignée au processus de dopage/dédopage du film de polypyrrole. Cependant, une différence majeure est constatée si l'on compare la réponse de ces films à la réponse des films dopés par des

anions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et étudiés précédemment. Ceci peut indiquer, en principe, la différence de la nature de l'anion dopant, bien que le ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> soit présent dans le milieu électrolytique.

En effet, nous observons que les CV à différentes vitesses de balayage présentent un pic anodique et un seul pic cathodique. De plus, la position de ces pics est nettement différente de celle relevée pour les films dopés aux perchlorates.

A titre comparatif, nous avons superposé deux CV enregistrés pour deux films synthétisés au même pH (pH = 7) en l'absence et en présence de SDS (voir figure IV-22).

**Figure IV-22 :** CV de transfert dans NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol. L<sup>-1</sup>) de films synthétisés à pH 7 : (a) en l'absence du SDS, (b) en présence de SDS à 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup>



On note sur cette figure la différence évidente du comportement rédox entre les films synthétisés en l'absence et en présence du DS<sup>-</sup>.

A priori, cet écart met en évidence la différence de la nature de l'anion dopant incorporé lors de la formation du film. En effet, contrairement aux films synthétisés en milieu perchlorate seul, les films synthétisés dans un milieu contenant à la fois les perchlorates et les anions DS<sup>-</sup> piègent préférentiellement ce dernier. Le DS<sup>-</sup> étant un gros anion, il s'insère en premier lieu, et vu qu'il est très volumineux, il reste piégé sans que ce processus ne soit perturbé par la présence d'autres anions dans la solution, ce qui aboutit à la formation de films dopés par des anions DS<sup>-</sup>.

L'analyse des deux CV révèle que le deuxième pic cathodique du film dopé par des anions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> coïncide bien avec le seul pic cathodique du film dopé par des anions DS<sup>-</sup>, réaffirmant ainsi que ce dernier est majoritairement un film échangeur de cations (Na<sup>+</sup>, solvato ou non).

En effet, ceux-ci doivent entrer dans le film lorsque son squelette PPy est sous forme réduite et donc neutre pour assurer l'électroneutralité, compte-tenu du piégeage irréversible des anions DS<sup>-</sup>, et en être expulsés lorsque les chaînes PPy sont ré-oxydées et donc cationiques.

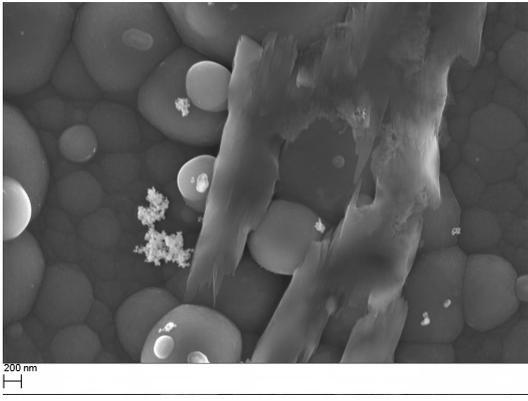
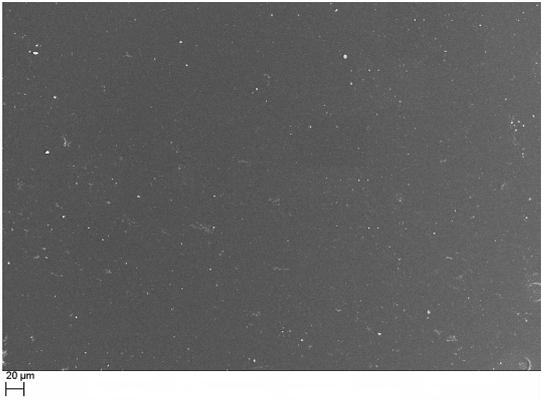
Par ailleurs, on doit souligner que les potentiels des pics cathodique et anodique du film dopé par des anions DS<sup>-</sup> sont nettement inférieurs à ceux enregistrés pour le film dopé par des anions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ceci indique qu'il est plus facile d'oxyder et de réduire le premier. Une telle électroactivité semble être le résultat d'une structure plutôt expansée par la présence de gros anions [63] et/ou d'une épaisseur plus faible.

#### ***IV.5.1.2 Caractérisation par SEM-FEG***

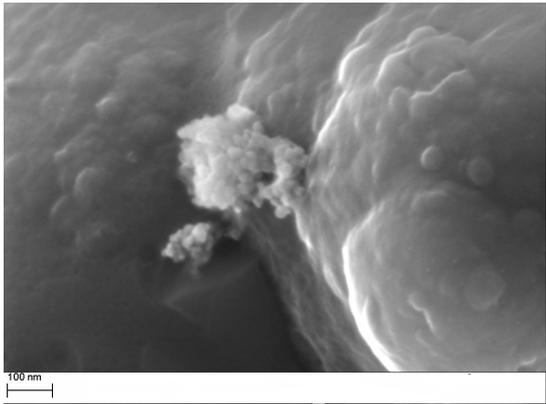
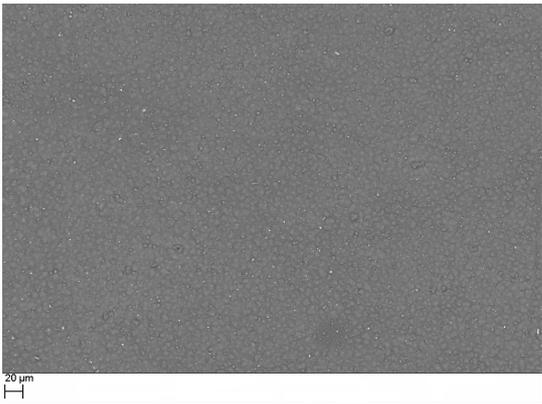
La figure IV-23 présente les images SEM-FEG de la surface des films dopés par des anions DS<sup>-</sup>, synthétisés à différents pH fixés par HClO<sub>4</sub>. Celles-ci montrent des films possédant une morphologie quelque peu différente de celle des films dopés par des perchlorates. En effet, nous constatons une morphologie globulaire conduisant à des surfaces plutôt lisses.

Par ailleurs, nous remarquons que ces surfaces sont caractérisées par la présence régulière de nanoparticules bien dispersées sous forme d'agrégats de faible dimension. De plus, et contrairement à ce qui a été observé plus haut en l'absence du SDS, nous remarquons que, même à pH neutre, la taille des agrégats n'a pas augmenté et la distribution des NPs de CeO<sub>2</sub> à la surface, et donc vraisemblablement au sein du film de PPy, est meilleure en raison de la présence des anions DS<sup>-</sup> et de leurs interactions avec les NPs de CeO<sub>2</sub> qui ont pour conséquence de favoriser la dispersion des nanoparticules au sein des solutions électrolytiques et colloïdales de synthèse, et ainsi la stabilité de ces dernières.

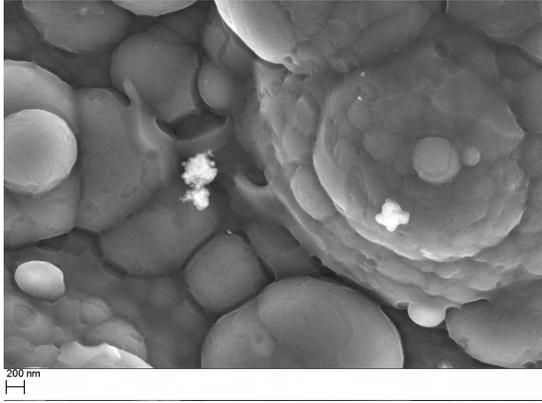
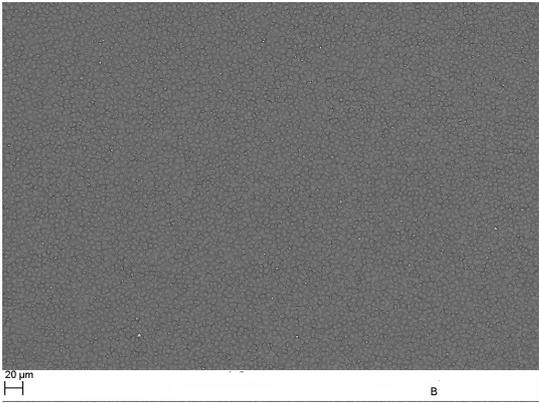
Une microanalyse EDS locale a été effectuée sur le film synthétisé à pH = 2. Le spectre représenté sur la figure IV-24 révèle la présence du cérium, et donc de nanoparticules de CeO<sub>2</sub>, et du soufre qui révèle la présence d'anions dodécylsulfate, possiblement adsorbés sur les NPs d'oxyde ou bien présents dans le film composite PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> comme anions dopants.



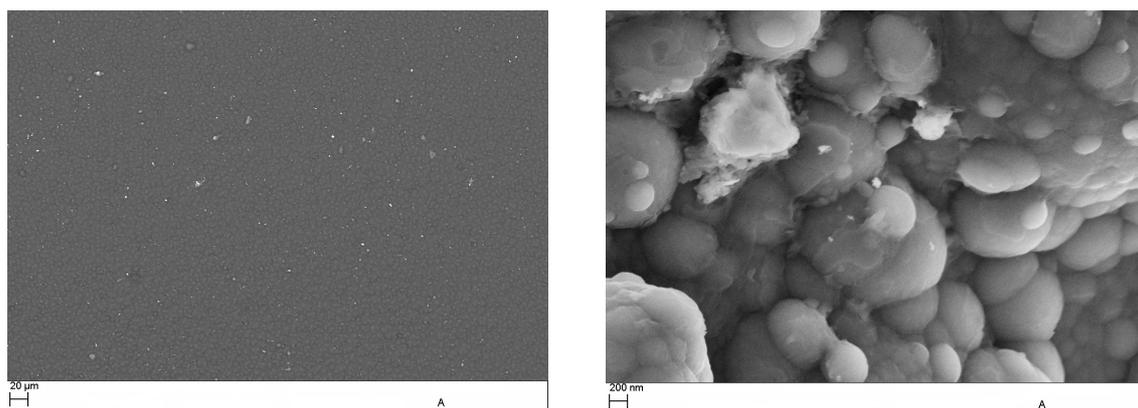
pH 1.3



pH 2

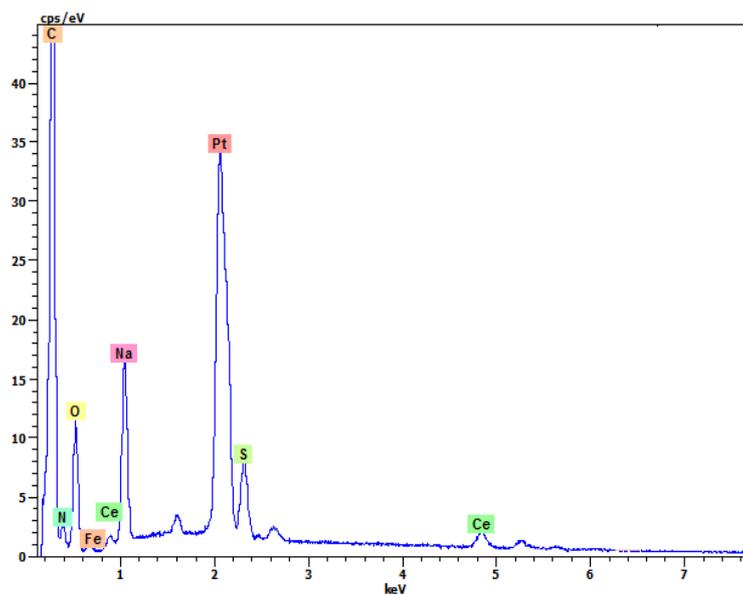


pH 4



pH

**Figure IV-23 :** Images MEB des films composites synthétisés en présence du SDS (0,01 mol. L<sup>-1</sup>) pour différents pH : 1,3; 2; 4 et 7 fixés par HClO<sub>4</sub>.



**Figure IV-24 :** Spectre EDS d'un film composite PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisé à pH 2, en présence du SDS et de HClO<sub>4</sub>.

#### **IV.6 Synthèse de films composites PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> en mode potentiodynamique**

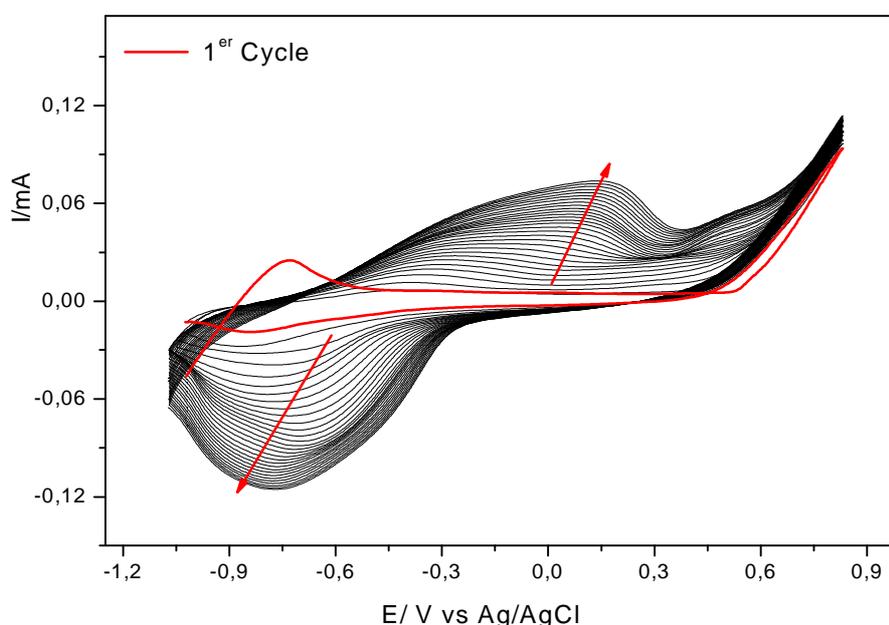
Ces films composites peuvent aussi être synthétisés en mode potentiodynamique, c'est-à-dire par la technique de voltampérométrie cyclique, où un balayage de potentiel dans un domaine

adéquat de potentiel est appliqué, de façon à permettre alternativement l'électrodépôt et le dopage/dédopage d'un film de polypyrrole.

Dans cette optique, nous avons synthétisé des films composites en présence de SDS seul à 0,025 mol.L<sup>-1</sup>, de NPs de CeO<sub>2</sub> à 1 g/L et de pyrrole à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. La vitesse de balayage étant fixée à 20 mV/s. Plusieurs films de différentes épaisseurs ont été synthétisés à l'aide de différents nombres de cycles.

La figure IV-25 présente les voltampérogrammes d'un film synthétisé pendant 30 cycles. Sur le premier cycle, on constate une augmentation du courant anodique à partir de 0,4 V, caractérisant l'oxydation électrochimique du monomère et le début de l'électrodépôt du PPy.

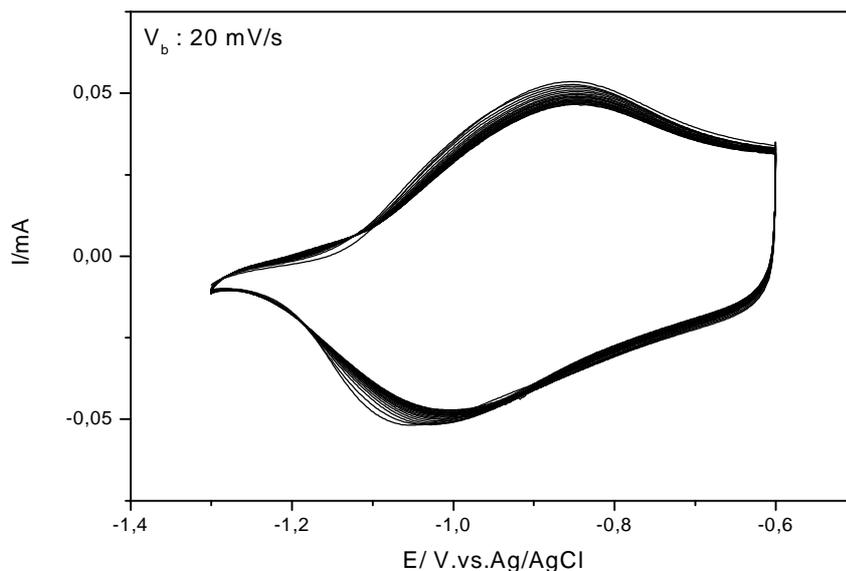
Au cours du balayage retour, on observe une vague de réduction liée au dédopage du film formé initialement formé sous sa forme oxydée. Durant les cycles ultérieurs, nous assistons au processus du dopage/dédopage (oxydation/réduction) du film au fur et à mesure qu'il s'épaissit. Les CV mettent aussi en évidence le fait que l'oxydation du polymère a lieu à des potentiels inférieurs au potentiel d'oxydation du monomère.



**Figure IV-25 :** CV d'électrodépôt en mode potentiodynamique d'un film composite PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub>. Py : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. [SDS] : 0,025 mol.L<sup>-1</sup>, NPs de CeO<sub>2</sub> : 1 g/L.

### IV.6.1 Caractérisation du film par voltamétrie cyclique

Le comportement rédox du film synthétisé en mode potentiodynamique a été étudié par voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse de NaCl (3%), à une vitesse de balayage de 20 mV/s pendant 20 cycles.

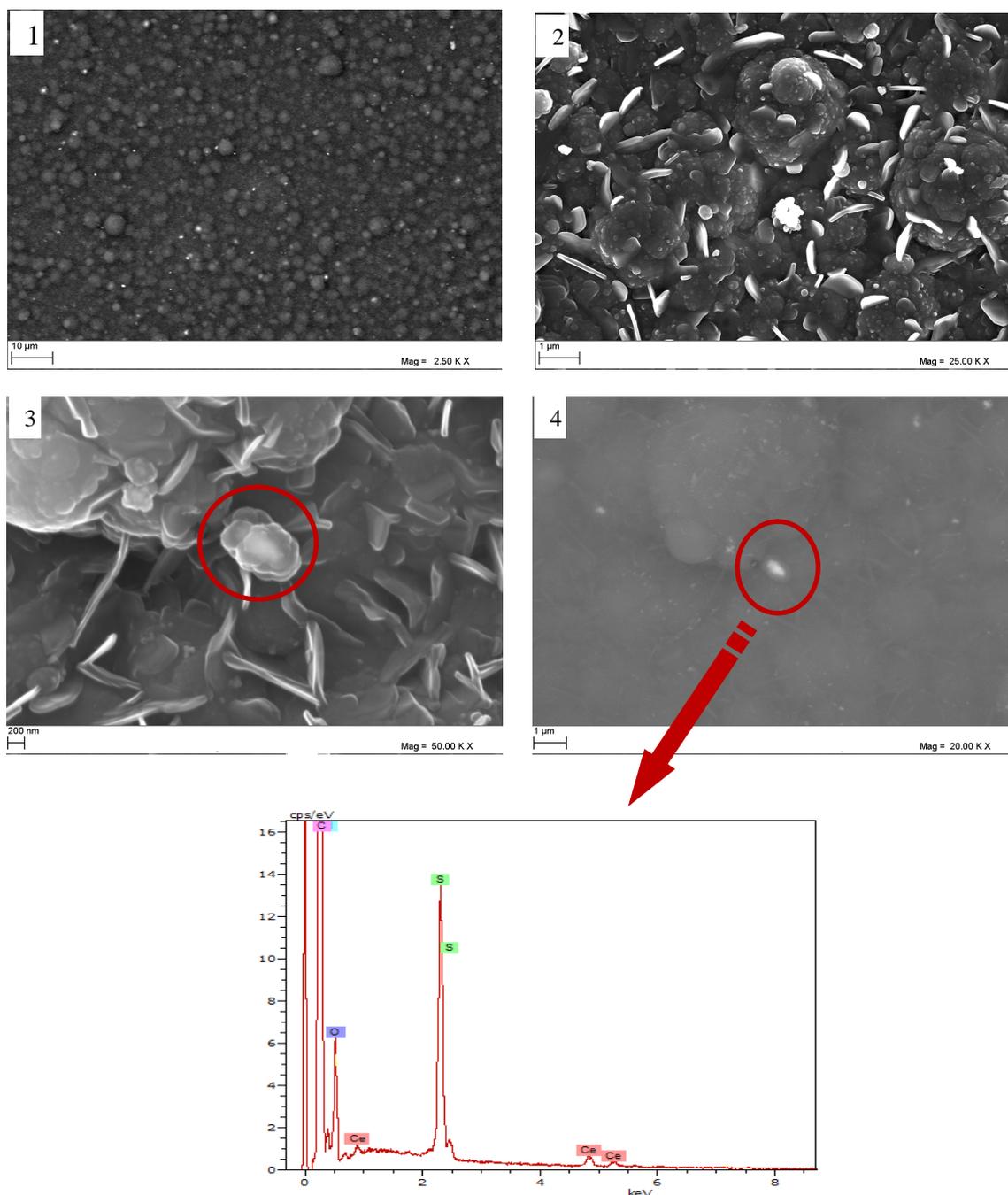


**Figure IV-26 :** CV de transfert d'un film composite PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de NaCl (3 %) à 20 mV/s pendant 20 cycles consécutifs

Les voltampérogrammes de la figure IV-26 révèlent la présence d'un pic d'oxydation et d'un pic de réduction, caractéristiques du processus de dopage/dédopage du film composite. Comme le film est dopé par des anions DS<sup>-</sup>, un anion volumineux, nous pouvons raisonnablement estimer qu'il est majoritairement échangeur de cation. Autrement dit, l'oxydation/réduction du film correspond à l'expulsion/insertion de cations Na<sup>+</sup> (solvaté ou non). Nous remarquons que l'écart entre les potentiels des pics anodique et cathodique est très étroit, ce qui indique que le film présente une bonne électroactivité. Par ailleurs, nous constatons que le film montre une grande stabilité durant plusieurs cycles et pour différentes vitesses de balayage.

### IV.6.2 Caractérisation du film par MEB-EDS

La surface d'un film synthétisé en mode potentiodynamique dans un milieu aqueux en présence de SDS seul a été observée par SEM-FEG-EDS (Figure IV-27)



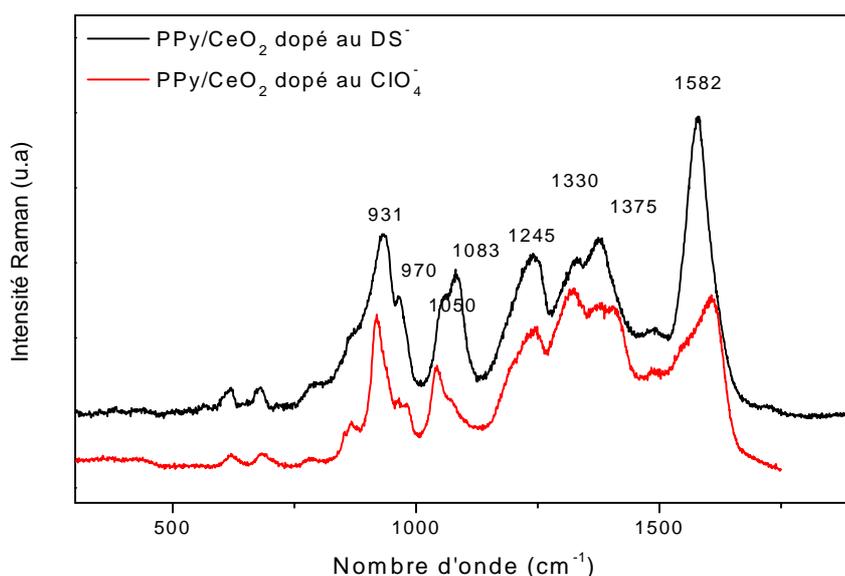
**Figure IV-27 :** Images MEB et spectre EDS d'un film composite synthétisé en mode potentiodynamique dans un milieu aqueux. Py : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. SDS : 0,025 mol.L<sup>-1</sup>, NPs de CeO<sub>2</sub> : 2 g/L

Sur les images SEM-FEG (1) et (2), nous constatons que le polypyrrole se présente sous une structure globulaire, où des agrégats de faibles dimensions de nanoparticules d'oxyde de cérium sont répartis de manière régulière sur toute la surface. L'image (2) nous révèle une morphologie particulière pour ce film. En effet, nous observons la présence de structures ressemblant à des plaquettes présentant une longueur approximative de 1  $\mu\text{m}$ , avec des orientations irrégulières qui se trouvent sur la surface des globules de PPy. Une telle morphologie a été rapportée par Kowalski *et al.* [64] pour un film également synthétisé dans milieu aqueux contenant du SDS comme seul électrolyte support.

L'endroit désigné en rouge sur l'image (3) semble être une excroissance de PPy seul. Néanmoins, l'image (4) prise en mode rétrodiffusé révèle un contraste chimique et donc des éléments chimiques différents. En effet, nous observons une couche de PPy déposée sur des NPs de CeO<sub>2</sub>, ce qui montre encore une fois la présence de nanoparticules d'oxyde de cérium dans les couches sous-jacentes du film de polypyrrole. La microanalyse EDS réalisée dans cet endroit confirme la présence du cérium à côté du soufre qui provient de l'anion DS<sup>-</sup> (anion-dopant).

### IV.6.3 Caractérisation du film par Raman

La figure IV-28 représente le spectre Raman d'un film synthétisé en mode potentiodynamique (pendant 30 cycles).



**Figure IV-28 :** Spectres Raman d'un film composite PPy/dodécylsulfate/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisé en mode potentiodynamique.

Le spectre Raman obtenu pour le film synthétisé en mode potentiodynamique met en évidence les différentes bandes de vibrations situées à 1582, 1375, 1330, 1245, 1083, 1050, 971 et 931 cm<sup>-1</sup>. En comparant ces bandes aux différents modes de vibrations Raman [57-60] du PPy, il est clair que ce polymère est dans un état oxydé, où coexistent en pseudo-équilibre, une structure polaronique et une structure bipolaronique au même état (niveau) d'oxydation, comme cela a rapporté par Santos *et al.* [57] et Furukawa *et al.* [58].

Une légère différence peut être signalée en comparant les spectres des films PPy dopés au ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et le film dopé au DS<sup>-</sup>. Ceci peut être lié simplement à la différence de l'anion dopant ou alors au taux de dopage des films.

## **CONCLUSION**

Dans cette partie, nous avons entrepris un travail préliminaire dans lequel nous avons démontré la faisabilité de l'élaboration électrochimique de films composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>. L'incorporation des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> a été réalisée par voie directe à partir d'une solution aqueuse électrolytique et colloïdale contenant ces dernières. Au cours de ces synthèses, nous avons balayé différentes conditions, à savoir les techniques de synthèse (potentiostatique ou potentiodynamique), les différents teneurs en oxyde, différents pH et des milieux aqueux électrolytiques contenant différents sels de fond (principalement NaClO<sub>4</sub> et SDS). Nous signalons tout de même que nous avons aussi réalisé l'électropolymérisation du composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> dans un milieu tosylate de tétraéthylammonium (TosNEt<sub>4</sub>), tandis que la même réaction n'a pas pu avoir lieu dans un milieu tosylate de cétyle-triméthyle ammonium (TosCTA).

L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées montrent que le contact intime des deux matériaux PPy et NPs de CeO<sub>2</sub> (organique-inorganique) n'a pas perturbé ni le comportement électrochimique (transfert électronique, mécanisme d'échange d'ions, de dopage/dédopage), ni les stabilités chimique et électrochimique des composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> obtenus, par rapport à ce qu'elle serait pour un simple film de PPy.

L'introduction d'un tensioactif et la variation du pH du milieu de synthèse ont permis d'atténuer le problème d'agrégation des NPs d'oxyde de cérium, d'améliorer la stabilité des solutions aqueuses colloïdales d'électrosynthèse et ainsi d'améliorer leur distribution au sein

des films composites. De plus, le comportement électrochimique des films composites dopés au DS<sup>-</sup> (gros anion) indique que ces films semblent être principalement des échangeurs de cations, ce qui constitue un élément-clé et une propriété importante dans le domaine d'application escompté, à savoir la protection contre la corrosion dans un milieu aqueux contenant des anions agressifs (Cl<sup>-</sup>).

### Références

- [1] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. de la Garza Guadarrama, H. Nguyen-Cong, P. Chartier, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 119.
- [2] B. Qu, Y.-T. Xu, S.J. Lin, Y.F. Zheng, L.Z. Dai, *Synth. Met.* 160 (2010) 732.
- [3] E. Ríos, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R. Gancedo, J.L. Gautier, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4945.
- [4] H. Hammache, L. Makhoulfi, B. Saidani, *Synth. Met* 123 (2001) 515.
- [5] K. Suri, S. Annapoorni, A.K. Sarkar, R.P. Tandon, *Sens. Actuators B* 81(2002) 277.
- [6] W.P. Ouajai, P.J. Pigram, R. Jones, A. Sirivat, *Sens. Actuators B* 135 (2008) 366.
- [7] G.X. Chi, M. Rouabhia, Z.X. Wang, L.H. Dao, Z. Zhang, *Biomaterials* 2 (2004) 2477.
- [8] E.A. McNally, I. Zhitomirsky, D.S. Wilkinson, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 391.
- [9] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M.A. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas, M.C. Petty, *Nano Lett.* 3 (2003) 533
- [10] S-W.Woo, K. Dokko, K. Kanamura, *J. Power Sources* 185 (2008) 1589
- [11] S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7377
- [12] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Tranh, C. Deslouis, *J. Solid state. Electrochem.* 11 (2007) 1013
- [13] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1257
- [14] D.E. Tallman, K.L. Levine, C. Siripirom, V.G. Gelling, G.P. Bierwagen, S.G. Croll. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5452

- [15] M.G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 178
- [16] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 35
- [17] M. Jin, G. Han, Y. Chang, H. Zhao, H. Zhang, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9838.
- [18] I. Roche, K. Scott, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 280.
- [19] P. Montoya, F. Jaramill, J. Calderón, S.I. Córdoba de Torresi, R.M. Torresi, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6116.
- [20] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *J. Colloid. Interface Sci.* 319 (2008) 441.
- [21] C.A. Ferreira, S.C. Domenech, P.C. Lacaze, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 49.
- [22] H. Nguyen. Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, *J. New. Mat. Electrochem Systems* 5 (2002) 35.
- [23] R. Partch, S.G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, S. Arajs, *J. Colloid Interface Sci.* 144 (1991) 27.
- [24a] A. Galembeck, O.L. Alves, *Synth. Met.* 102 (1999) 1238.
- [24b] N.V. Krstajić, B.N. Grgur, S.M. Jovanović, M.V. Vojnović, *Electrochim Acta* 42 (1997) 1685
- [25] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 229.
- [26] M. Bzzaoui, L. Martins, E.A. Bzzaoui, J.I. Martins, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2953.
- [27] A.C. Cascalheira, S. Aeiya, P.C. Lacaze, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2523.
- [28] J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelselg, *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 25.
- [29] R.C.D. Peres, M.-A. De Paoli, R.M. Torresi, *Synth. Met.* 48 (1992) 259.
- [30] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547.
- [31] T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 323.
- [32] M.A. Vorotyntsev, E. Vieil, J. Heinze, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1913.
- [33] G. Inzelt, V. Kertesz, A.-S. Nyback, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 251.
- [34] S.B. Saidman, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1719.
- [35] U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, J. Tamm, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1523.
- [36] Y. Li, R. Qian, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 267.
- [37] J. Tauguy, N. Mermilliod, *Synth. Met.*, 21 (1987) 129.

- [38] J. Tanguy, N. Mermilliod, M. Hoclet, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 795.
- [39] T. Matencio, M.A. De Paoli, R.C.D. Peres, R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, *Synth. Met.* 72 (1995) 59.
- [40] M.A. Vorotyntsev, E. Vieil, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* 450 (1998) 121.
- [41] Y. Li, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 203-210.
- [42] J. Boacka, Z. Gao, A. Ivaska, A. Lewenstam, *J. Electroanal. Chem.* 368 (1994) 33.
- [43] M.J. Henderson, H. French, A.R. Hillman, E. Vieil, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 631.
- [44] S. Bruckenstein, J. Chen, I. Jureviciute, A. R. Hillman, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3516.
- [45] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddou, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 3192.
- [46] L.T.T. Kim, C. Gabrielli, A. Pailleret, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3516
- [47] L.T.T. Kim, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, Nov. 2009
- [48] C. Gabrielli, H. Perrot, M. Schlesinger, R.E. White, C.G. Vayenas (Eds.), *ac-electrogravimetry investigation in electroactive thin films, Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 44, Springer, 2009, p. 151.*
- [49] W. Chen, C.M. Li, P. Chen, C.Q. Sun, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2845.
- [50] Y. Marcus, *Ion Properties*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- [51] D. J. Strike, N.F.D. Rooij, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 922.
- [52] Q.X. Zhou, C.J. Kolaskie, L.L. Miller, *J. Electroanal. Chem.* 223 (1987)283.
- [53] I.L. Lehr, O.V. Quinzani, S.B. Saidman, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 250.
- [54] K. Qi, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, *Corros. Sci.* 60 (2012) 50-58.
- [55] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 423.
- [56] I. Kozacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, P. Colomban, *J. Am. Ceram. Soc* 85 (2002) 2646.
- [57] M.J.L. Santos, A.G. Brolo, E.M. Girotto, *Electrochim. Acta* 52 (2007)329.
- [58] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met* 24 (1988)329.
- [59] H. Nguyen Thi Le, M.C. Bernard, B. Garcia-Renaud, C. Deslouis, *Synth. Met.* 140 (2004) 287.
- [60] L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Messaoudi, A. Pailleret,

- H. Takenouti, *Synt. Met.* 175 (2013) 192
- [61] M. Grzeszczuk, J. Kalenik, A. Kepas-Suwara, *J. Electroanal. Chem* 626 (2009) 47.
- [62] N.T.L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1747.
- [63] G. Inzelt, V. Kerte'sz, A.-S. Nya'ck, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 251.
- [64] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1635–1644.

---

*CHAPITRE V*

*STABILITÉ ET REACTIVITÉ DES SOLUTIONS  
COLLOIDALES DE SYNTHÈSE*

---

### ***Introduction***

L'influence majeure qu'exerce le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif, conjointement sur la distribution des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> au sein du film composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> et sur les propriétés d'échanges ioniques de ces films, a été démontrée au moins qualitativement dans le chapitre III. Ces observations nous ont incité à explorer de plus près le milieu aqueux d'électrosynthèse correspondant, contenant pour rappel ce tensio-actif ainsi que les nanoparticules de CeO<sub>2</sub> et le monomère pyrrole. En effet, l'analyse menée par microscopie électronique à balayage a mis en évidence une amélioration sensible de la distribution des NPs d'oxyde au sein du film composite synthétisé dans ce milieu. Par ailleurs, l'étude du comportement électrochimique de nos matériaux composites par voltampérométrie cyclique indique que ces films dopés par les anions volumineux DS<sup>-</sup> sont majoritairement échangeurs de cations, propriété très intéressante pour l'application comme revêtement anti-corrosion que nous envisageons d'entreprendre pour nos matériaux dans la suite de ce travail.

Précisons ici que le dodécylsulfate de sodium (SDS) est un tensioactif anionique très amplement étudié [1-11]. Il est constitué d'une queue hydrophobe comportant une chaîne hydrocarbonée formée de 12 atomes de carbone, et d'une tête hydrophile constituée d'un groupement sulfate

Le DS<sup>-</sup> possède une tendance hydrophile très marquée en raison de sa balance hydrophile/lipophile relativement élevée. Il est caractérisé par sa concentration micellaire critique CMC (7,8 à 8,1 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) [12-14], un rayon micellaire de (1,74 à 2,22 nm)[12,13,15] et sa température de Kraft dans l'eau est d'environ 9 °C [12,13].

De par leur structure chimique et toutes leurs propriétés particulières, les tensioactifs jouent un rôle important dans la modification des tensions superficielles des surfaces mises en contact.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation et l'étude de la réactivité du milieu aqueux d'électrosynthèse contenant le SDS et les nanoparticules de CeO<sub>2</sub> d'abord en l'absence, puis en présence, du pyrrole. En effet, un tel milieu s'avère être très complexe puisqu'il se trouve être une solution électrolytique colloïdale où des processus d'adsorption, de micellisation, de floculation, mais aussi redox, sont susceptibles de se produire de façon spontanée.

### ***V.1. Etude de la réactivité en absence du pyrrole : Mise en évidence de l'adsorption :***

La mise en solution des nanoparticules d'oxyde de cérium dans un milieu contenant un tensio-actif tel que le SDS engendre la formation d'une dispersion colloïdale d'un solide de taille nanométrique dans un liquide. Cependant, la stabilité de ce type de solution repose sur un certain nombre d'interactions, entre les nanoparticules évidemment, mais aussi entre la surface des nanoparticules d'oxyde et le tensio-actif.

Parmi les interactions associées à la présence d'un tensioactif, retenons "l'adsorption". L'adsorption est définie comme étant un phénomène surfacique, résultant de l'interaction étroite entre la surface d'un adsorbant et les molécules d'adsorbat. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption. La physisorption provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide. Cette interaction a pour origine essentiellement des forces de dispersion de type Van Der Waals et London, et par conséquent, l'énergie associée est faible. La chimisorption, quant à elle, consiste en l'établissement de liaisons chimiques (covalente ou ionique) entre l'adsorbat et l'adsorbant aboutissant à la création de nouvelles espèces à la surface. Ce type d'adsorption est accompagné d'une énergie plus importante.

L'adsorption d'un tensioactif sur un solide est un phénomène d'une grande importance. Elle conditionne l'efficacité de plusieurs procédés industriels (flottation des minerais, récupération assistée du pétrole, stabilisation des suspensions, détergence...). Le mécanisme d'adsorption ou de rétention d'un tensioactif à l'interface d'un solide doit prendre en compte un certain nombre de paramètres, notamment la physico-chimie du tensioactif, l'hétérogénéité énergétique superficielle du solide, l'importance de la liaison adsorbat-adsorbant (physisorption ou chimisorption) ainsi que les liaisons latérales au sein du tensioactif dans les couches d'adsorption.

Dans ce travail, deux techniques sont utilisées pour mettre en évidence l'adsorption de  $DS^-$  sur la surface des nanoparticules d'oxyde de cérium, en l'occurrence la spectrophotométrie UV-visible et la potentiométrie.

D'une part, il a été démontré dans la littérature que la cérine absorbe dans le domaine de l'ultraviolet. Par conséquent, nous avons tiré profit de cette propriété et nous avons mené une caractérisation par spectrophotométrie UV-visible.

D'autre part, nous avons utilisé une électrode potentiométrique spécifique à SDS capable de détecter et de quantifier la concentration en anions  $DS^-$  libres (autrement dit non-adsorbés).

### ***V.1.1. Etude par Spectroscopie UV-Visible***

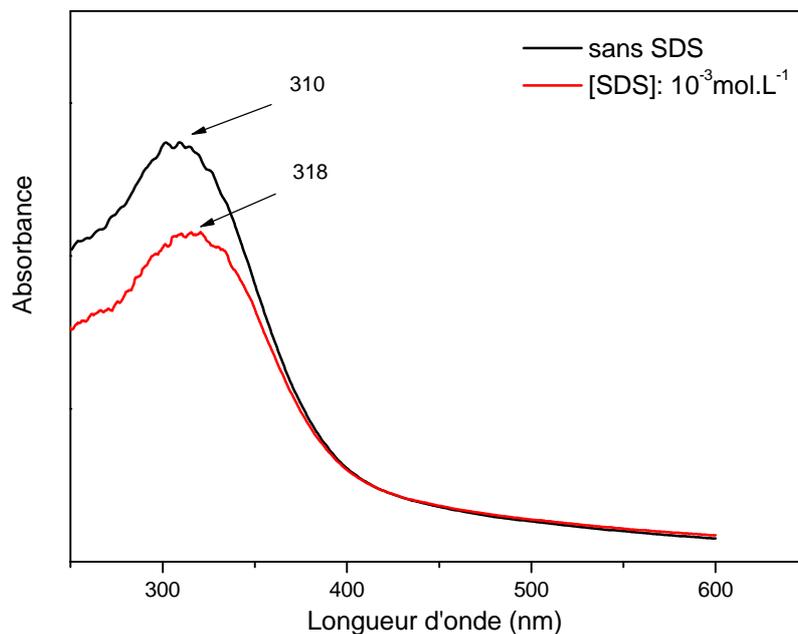
L'oxyde de cérium présente une forte absorption dans le domaine UV-visible. Rappelons que cette absorption est le résultat d'un transfert de charge entre l'orbitale 2p pleine de l'oxygène ( $O^{2-}$ ) et les niveaux 4f vides du cérium ( $Ce^{4+}$ ) [16-19]. Selon leur taille, les nanoparticules d'oxyde de cérium absorbent dans l'UV à des longueurs d'onde différentes comprises entre 300 et 400 nm, voire à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm dans certains cas [20,21].

Les propriétés optiques de l'oxyde de cérium ont été étudiées par plusieurs auteurs notamment Tsunekawa *et al.* [22-23]. Ils ont montré en effet que la transition optique autour de 400 nm se déplace vers des longueurs d'ondes plus faibles lorsque la taille des NPs devient de plus en plus petite (de l'ordre de 1 à 3 nm). On parle alors du « blue-shift ».

#### ***V.1.1.1. Absorbance de $CeO_2$ en fonction de la concentration en SDS***

Des nanoparticules de  $CeO_2$  préalablement caractérisées dont la taille moyenne est d'environ 12 nm, ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Des solutions aqueuses fraîchement préparées sont introduites dans des cellules de spectrophotométrie UV-visibles en quartz ayant un parcours  $L = 1$  cm. Elles sont tout d'abord soumises pendant 5 minutes aux ultrasons, avant d'effectuer les mesures d'absorbance UV-visible. Le domaine de longueurs d'onde balayé est compris entre 220 à 600 nm, sachant qu'au-delà de ce domaine, l'oxyde de cérium ne présente aucune bande d'absorption.

La figure V-1 présente les spectres d'absorption UV-vis obtenus pour deux solutions contenant chacune  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de nanoparticules de  $CeO_2$  dispersées dans l'eau distillée pure pour la première solution et dans une solution aqueuse de SDS à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour la seconde.



**Figure V-1 :** Spectres d'absorbance UV-visible de solutions aqueuses contenant  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  en l'absence (courbe noire) et en présence (courbe rouge) du SDS à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

En l'absence de SDS, nous constatons que le maximum du pic d'absorption de nos nanoparticules de cériine est situé aux alentours de 310 nm. Cette valeur est très proche de celles rapportées dans la littérature [19,24,25]. Ce maxima d'absorption se déplace vers une longueur d'onde  $\lambda$  de 318 nm lorsque  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS sont introduits dans la solution. Une augmentation de  $\lambda$  implique que l'énergie associée à la transition (entre la bande de valence et la bande de conduction de  $\text{CeO}_2$ ) est amoindrie par la présence du tensioactif.

De plus, nous constatons que l'absorbance de l'oxyde diminue en intensité en présence de SDS. A ce stade, on peut suggérer que l'ion  $\text{DS}^-$  forme une sorte d'écran au faisceau incident en développant des couches d'adsorption autour des NPs d'oxyde. En conséquence, l'énergie responsable de la transition a diminué, ce qui pourrait expliquer le déplacement (shift) du maximum d'absorption vers des longueurs d'ondes plus élevées.

A partir de ces spectres, nous avons tenté d'estimer la largeur de la bande interdite " $E_g$ " correspondant au gap optique.

La valeur de  $E_g$  pour un semi-conducteur peut être déterminée en traçant les données d'absorption UV-vis suivant l'équation d'une transition directe ( $n = 1/2$ ) [22] qui s'écrit :

$$\alpha h \nu = A (h \nu - E_g)^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

$n$  : est l'ordre de la transition. Pour une transition directe,  $n=1/2$ .

$h\nu$  : est l'énergie du photon incident

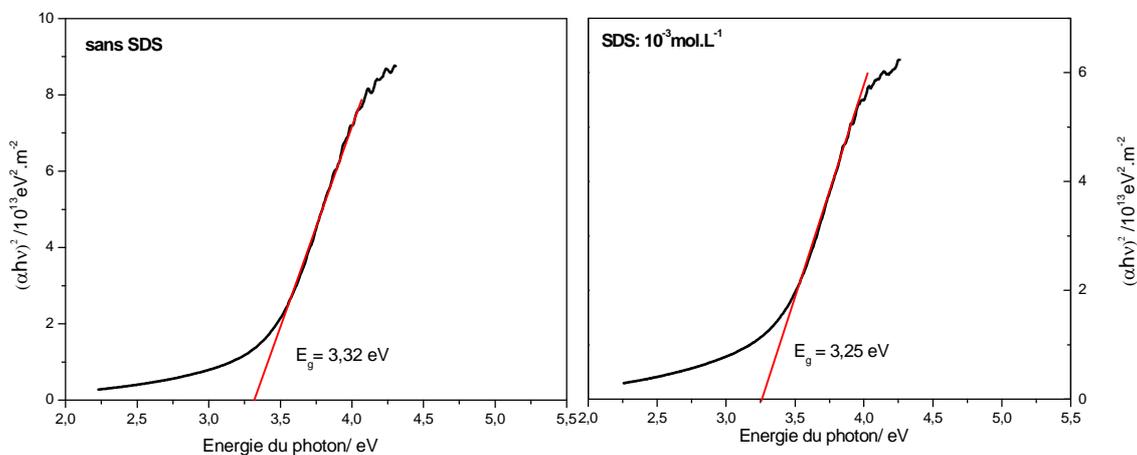
$A$  : une constante caractéristique du matériau [26]

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption optique, défini par :  $\alpha = 2.303 \text{ Abs } \rho/L.c$  [19]; tel que :

Abs est l'absorbance de la solution,  $L$  est la longueur du parcours optique (1 cm),  $c$  : est la teneur en  $\text{CeO}_2$  (exprimée en g/L).

Le tracé de  $(\alpha.h.\nu)^2 = f(h.\nu)$ , permet de déterminer  $E_g$  par extrapolation de la partie linéaire à absorbance nulle.

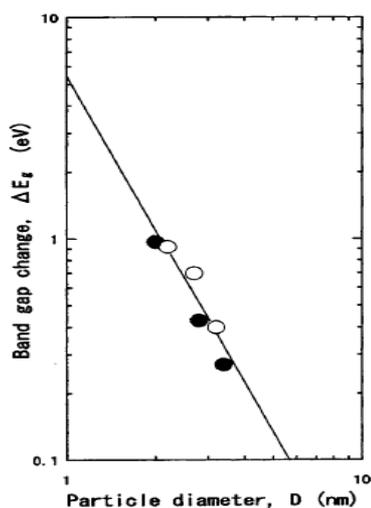
La figure suivante représente les tracés de  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour les deux milieux :



**Figure V-2 :** Tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  de la transition directe pour les solutions contenant 1 g/L de  $\text{CeO}_2$  en l'absence et en présence de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS

A partir de ces tracés, nous pouvons extraire les valeurs de  $E_g$  correspondant aux NPs de  $\text{CeO}_2$  étudiées ici.  $E_g$  vaut 3,32 eV dans l'eau distillée pure (en l'absence de SDS) et 3,25 eV dans la solution aqueuse contenant  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS.

En l'absence de SDS, la valeur déterminée du gap optique est incluse dans la gamme 3,03-3,75 eV rapportée dans la littérature [19,27-29], même si ces valeurs varient sensiblement en fonction du protocole de synthèse et de la taille des particules. Dans ce dernier contexte, plusieurs auteurs [22,23] rapportent la diminution de  $E_g$  avec l'augmentation de la taille des NPs (voir Figure V-3).



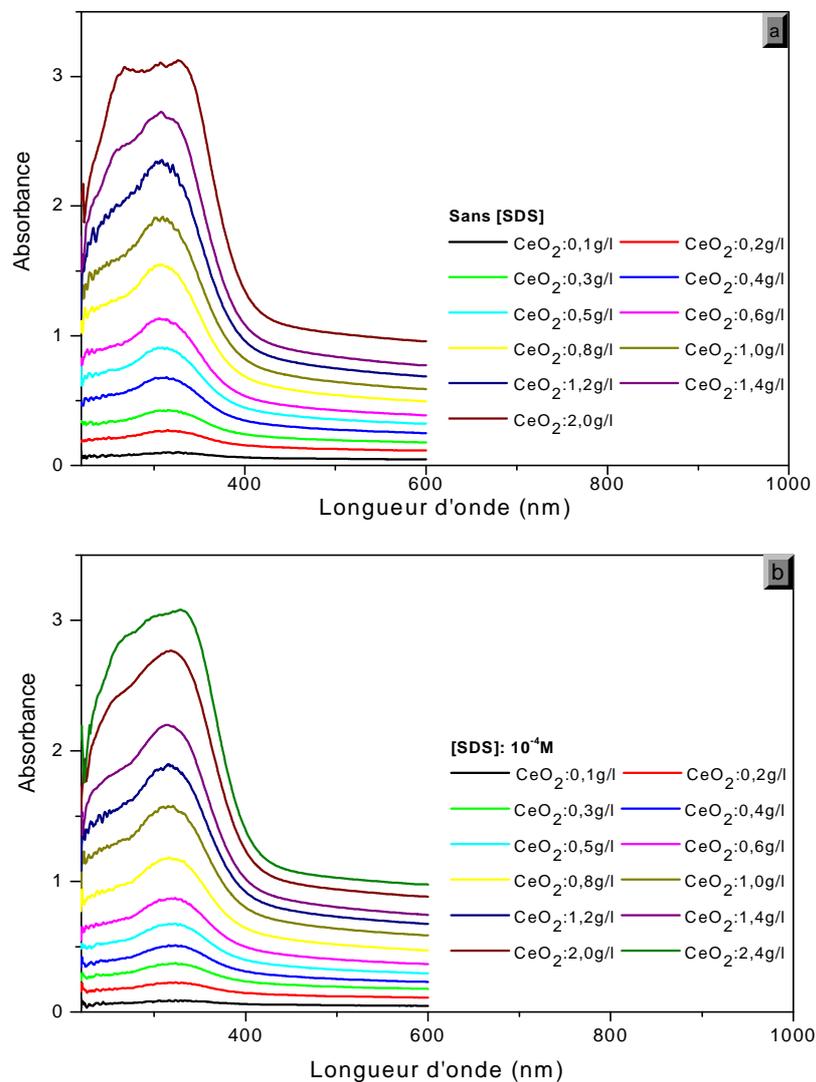
*Figure V-3 : Variation du gap optique ( $\Delta E_g$ ) en fonction de la taille de la*

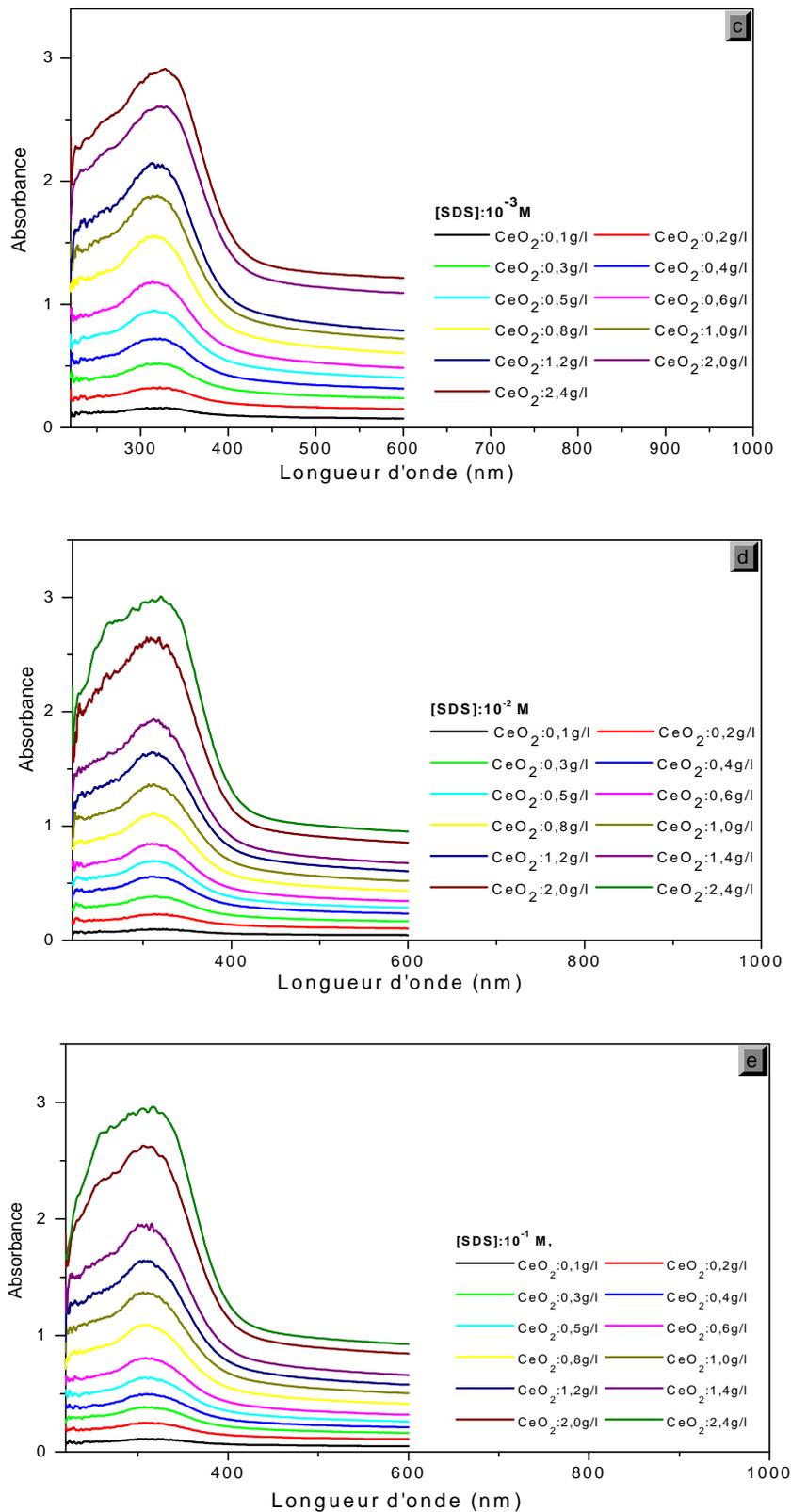
Après l'introduction du tensioactif (SDS), nous constatons la diminution de  $E_g$ . Ceci peut indiquer une augmentation de la taille des NPs suite à la présence de couches d'adsorption mais cela peut surtout correspondre soit à un effet d'écrantage par le SDS, soit à une perturbation des propriétés électroniques de surface des NPs de  $\text{CeO}_2$  par les anions  $\text{DS}^-$  adsorbés.

Pour mener une étude plus systématique, nous avons préparé des solutions contenant des teneurs différentes en  $\text{CeO}_2$ , et nous avons fait varier la concentration en SDS ( $0$  puis  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ ) de façon à observer l'effet de ce tensioactif sur les spectres d'absorption UV des NPs d'oxyde (voir Figure V-4). Nous signalons que toutes ces solutions ont été soumises, dans la cuve d'analyse, à une même durée d'ultrasons (5 minutes) avant que le spectre ne soit enregistré. Les différents spectres montrent qu'au fur et à mesure que la teneur en oxyde augmente, l'intensité du pic d'absorbance UV-vis augmente, confirmant ainsi que cette bande d'absorption peut bien être attribuée à la cériine.

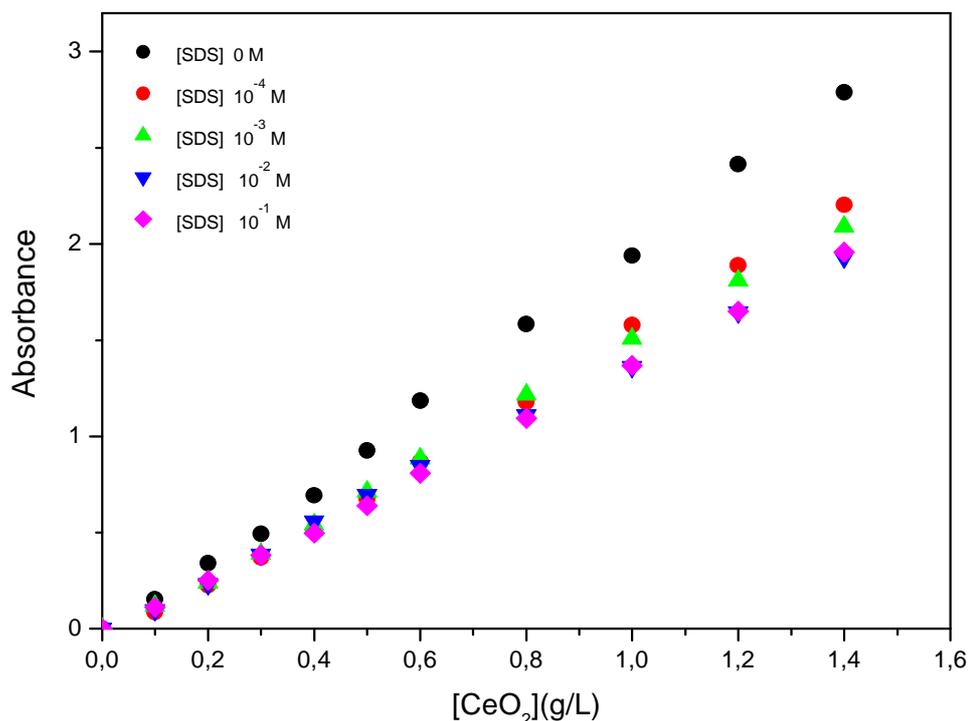
Notons par ailleurs que la saturation des spectres dans l'eau distillée pure a lieu pour une solution contenant seulement 2 g.L $^{-1}$  de NPs d'oxyde de cérium, tandis qu'en présence de

SDS, les spectres des solutions contenant  $2,4 \text{ g.L}^{-1}$  ne sont pas encore saturés (exploitables). Ceci démontre que, pour une teneur donnée en nanoparticules de  $\text{CeO}_2$ , l'absorbance des solutions diminue lorsque la concentration en SDS augmente. A partir des différents spectres d'absorption précédents, nous avons pu construire des courbes d'étalonnage en traçant, pour différentes séries de spectres correspondant à différentes concentrations en SDS, l'intensité du pic d'absorbance en fonction de la teneur en NPs de  $\text{CeO}_2$ . Les résultats sont présentés par la figure V-5.





**Figure V-4 :** Spectres d'absorption UV-Vis de solutions à différentes teneurs en  $\text{CeO}_2$  et différentes concentrations en SDS



*Figure V-5 : Courbes d'étalonnage obtenues pour les différentes concentrations en SDS*

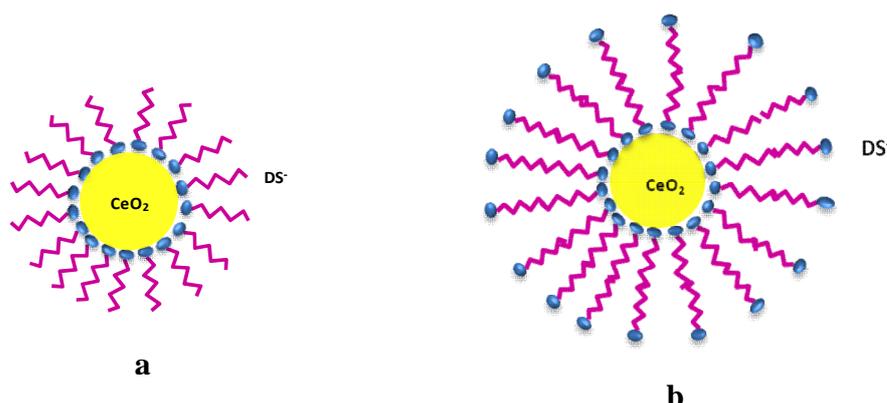
L'analyse et la comparaison des différentes courbes d'étalonnage montrent qu'effectivement, pour une même teneur en oxyde de cérium, l'absorbance en absence de SDS est nettement supérieure à celle des solutions contenant du SDS. De plus, nous assistons à une diminution de cette absorbance, pour une teneur constante en NPs de CeO<sub>2</sub>, lorsque la concentration en SDS augmente. Ceci est particulièrement visible pour des concentrations inférieures à la CMC. En dessous de celle-ci, nous constatons que l'absorbance des solutions contenant la même teneur en oxyde varie de façon moins évidente avec l'augmentation de la concentration en SDS.

Les observations formulées ci-dessus doivent être impérativement corrélées avec les suivantes. Nous avons en effet remarqué à l'œil nu que, pour une même teneur en NPs d'oxyde de cérium, au fur et à mesure que la concentration du tensioactif (SDS) augmente, la solution devient de plus en plus opaque et de couleur jaune pâle, ce qui semble résulter d'un maintien croissant des NPs au sein de la solution colloïdale, ou en tout cas, d'un

ralentissement substantiel du processus de floculation. Il apparaît de ce fait un paradoxe qui pourrait résulter d'une augmentation du coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ).

En principe, de telles solutions devraient présenter des absorbances élevées. Contrairement à ce qui était prévu, nous constatons sur les courbes d'étalonnage, que l'absorbance due aux NPs de  $\text{CeO}_2$  diminue lorsque la concentration en SDS augmente. Ce phénomène peut être le résultat de la formation de couches d'adsorption de  $\text{DS}^-$  sur la surface des NPs. Ces couches réagissent de sorte à voiler les NPs et constituer un écran vis-à-vis du faisceau lumineux.

L'adsorption peut avoir lieu sous plusieurs formes : soit sous forme monomérique libre ou une monocouche pour des concentrations inférieures à la CMC, ou alors des bicouches (ou multicouches) lorsque cette concentration dépasse la CMC (voir schéma V-1).

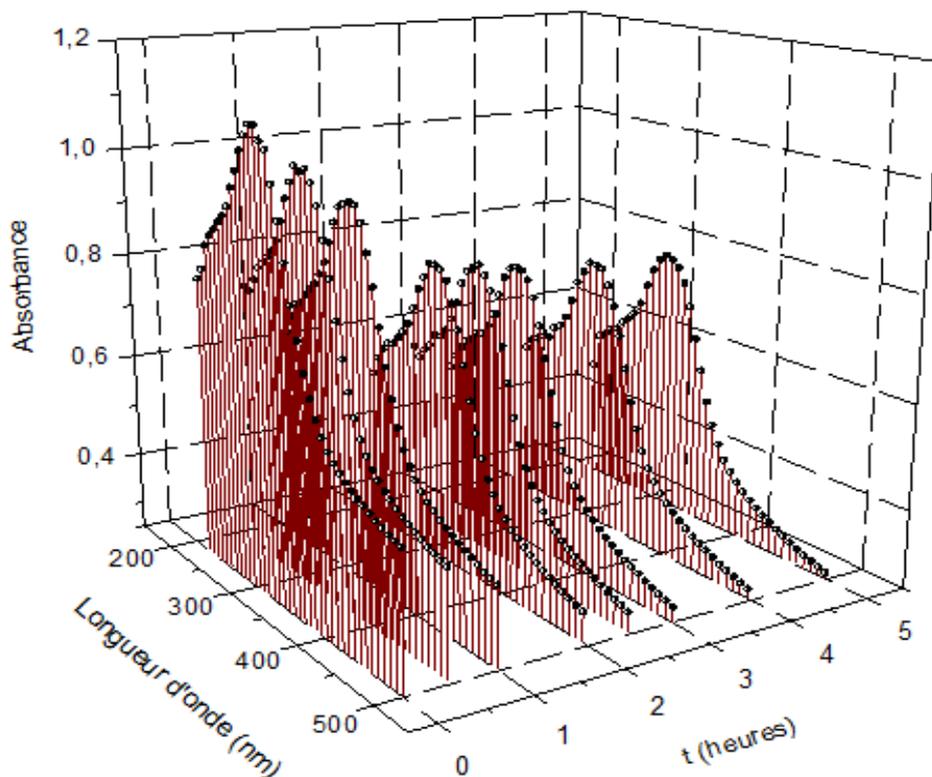


*Schéma V- 1 : Adsorption de  $\text{DS}^-$  sur  $\text{CeO}_2$   
(a) en monocouche et (b) en bicouches*

#### **V.1.1.2. Absorbance de $\text{CeO}_2$ en fonction du temps :**

Lors des mesures d'absorbance réalisées avec différentes solutions, nous avons remarqué que certaines d'entre elles étaient instables. Autrement dit, les NPs d'oxyde de cérium floculent puis sombrent au fond de la cuve, ce qui conduit à une diminution de l'absorbance au cours du temps.

La figure V-6 montre un exemple des spectres enregistrés à des temps différents pour une solution contenant  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{CeO}_2$  et  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS.

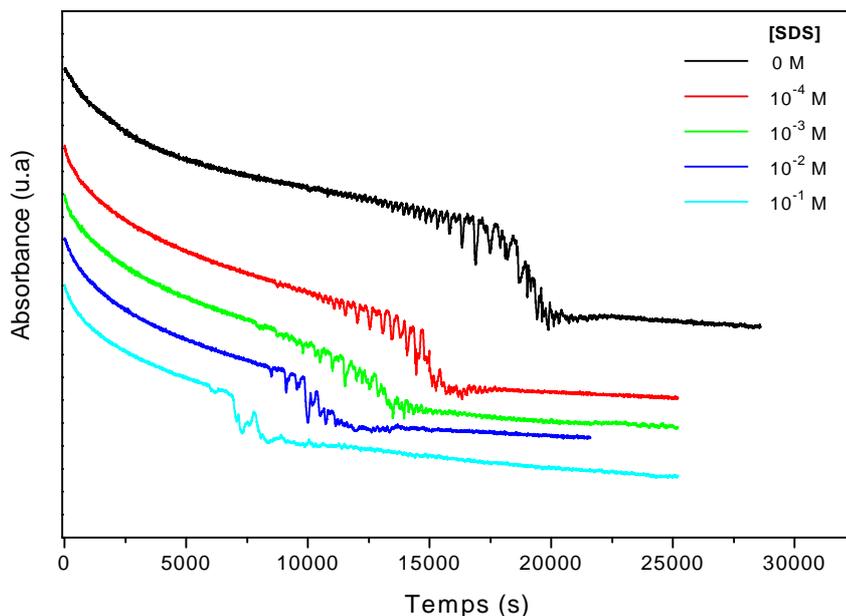


**Figure V-6 :** Evolution des spectres d'absorbance UV-vis en fonction du temps d'une solution aqueuse contenant 1 g/L de  $\text{CeO}_2$  et  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS

Pour estimer le temps au bout duquel la stabilité des solutions colloïdales est atteinte, nous avons mesuré l'absorbance en fonction du temps à une longueur d'onde constante correspondant au maximum du pic d'absorption des NPs de  $\text{CeO}_2$ .

La figure V-7 présente la variation temporelle de l'absorbance pour différentes concentrations en SDS et une concentration unique en NPs d'oxyde de cérium ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ). Il apparaît tout d'abord que plus la concentration en SDS est élevée, plus l'absorbance est faible sur l'ensemble des suivis temporels réalisés ici sur des durées allant de 6 à 8 heures environ.

On note également sur la figure V-7 l'apparition de deux domaines temporels principaux : un premier au cours duquel une décroissance rapide de l'absorbance est observée, suggérant une instabilité de la solution colloïdale, et donc une floculation rapide des nanoparticules, puis un second où l'absorbance varie peu, ce qui suggère une stabilité de la solution colloïdale bien meilleure qu'au cours de la première étape.

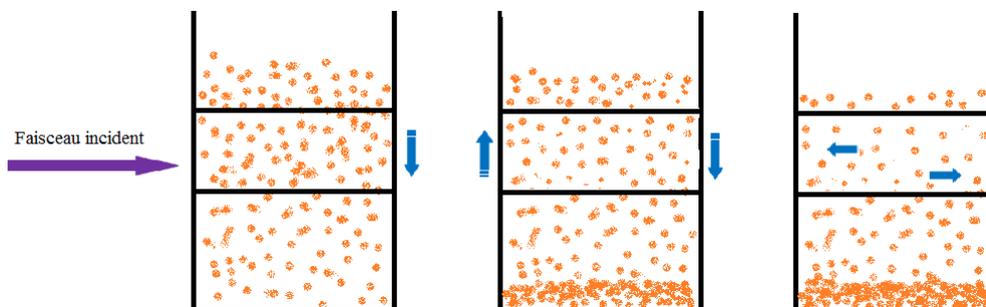


**Figure V-7 :** Suivis temporels de l'absorbance pour une teneur en NPs de  $\text{CeO}_2$  de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et différentes concentrations en SDS

Ce nouvel état de la solution colloïdale est atteint d'autant plus tôt que la solution est plus concentrée en SDS alors que le premier est observé sur une durée qui croît lorsque la concentration en SDS augmente. Ces deux phases sont séparées par un état intermédiaire de grande instabilité caractérisé par une portion très bruitée et ressemblant à une marche sur chacune des cinq courbes de la figure V-7. Une fois rassemblées, ces observations laissent penser que ces suivis temporels de l'absorbance permettent 1) de détecter le passage d'un front de turbidité devant le faisceau lumineux, et 2) d'évaluer la cinétique de stabilisation de la solution colloïdale en fonction de la concentration en SDS.

Le schéma V-2 donne une représentation schématique de la formation de ce front de turbidité. Dès les premières secondes, l'absorbance de la solution diminue suite à un processus de floculation rapide des NPs qui les entraîne vers le fond de la cuve. Les agrégats de NPs qui commencent de se former en haut de la cuve ont le temps de grossir davantage que ceux qui initient leur croissance plus bas dans la cuve (pseudo-effet boule de neige) et du coup tombent plus rapidement. Il est ainsi possible d'envisager la formation d'une interface liquide/liquide appelée front de turbidité et mentionné ci-dessus. Le volume situé devant ce front de turbidité, c'est-à-dire entre lui et le fond de la cellule contiendrait donc une solution colloïdale très instable d'après la figure V-2, alors que celui compris derrière lui, c'est-à-dire entre le front

de turbidité et la boue de la cuve contiendrait lui une solution colloïdale métastable ou stable selon la concentration en SDS.



*Schéma V- 2 : Représentation schématique de l'évolution de la solution colloïdale au cours du temps*

Il apparaît à ce stade que la concentration en NPs de  $\text{CeO}_2$  dans nos solutions aqueuses électrolytiques et colloïdales dépend à la fois de la concentration en SDS et de l'âge de la solution. En effet, des solutions âgées de une à deux heures contiennent plus de NPs en suspension mais sont fortement instables alors qu'au-delà de 5 heures, elles contiennent moins de NPs en suspension mais sont nettement plus stables. La concentration en SDS influence ainsi la quantité de NPs en suspension, le phénomène de floculation ainsi que la vitesse de stabilisation de la solution colloïdale, vraisemblablement par le biais d'un phénomène d'adsorption des anions  $\text{DS}^-$  à la surface des NPs d'oxyde de cérium qu'il nous faut donc caractériser plus amplement.

### ***V.1.2. Caractérisation par électrode spécifique au $\text{DS}^-$ :***

Une électrode potentiométrique spécifique à une espèce  $i$  est sensible et sélective à cette espèce et elle permet de la détecter et de la quantifier en mesurant l'évolution de son potentiel en fonction de la concentration du tensio-actif ionique. Notre objectif ici est de caractériser le phénomène d'adsorption des anions  $\text{DS}^-$  sur les NPs d'oxyde de cérium à l'aide de cette électrode spécifique aux  $\text{DS}^-$  en mesurant leur concentration sous forme libre en solution. L'électrode que nous avons utilisée est à l'origine une électrode classique de verre modifiée par une membrane contenant un transporteur, à savoir le dodécylsulfate de cetyltriméthylammonium (CTADS).

Le principe de fonctionnement de cette électrode repose essentiellement sur la mesure d'une différence de potentiel entre l'électrode sélective et l'électrode de référence disposées dans la solution contenant des anions  $DS^-$ . Au cours d'une fluctuation d'activité de l'espèce  $DS^-$ , l'interface membrane/solution sera le siège de phénomènes interfaciaux. Il s'établit consécutivement à ces phénomènes un équilibre de potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane :

$$\widetilde{\mu}_{DS^- \text{ int}} = \widetilde{\mu}_{DS^- \text{ ext}} \dots\dots\dots (2)$$

Le développement des deux membres de l'équation ci-dessus aboutit à l'équation suivante donnant l'expression de la différence de potentiel de phase située au niveau de la membrane (potentiel de jonction)

$$\Delta\phi = \phi_{\text{int}} - \phi_{\text{ext}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i,\text{ext}}}{a_{i,\text{int}}} \dots\dots\dots (3)$$

Ainsi, le potentiel de l'électrode potentiométrique devient pour une espèce monovalente:

$$E(\text{électrode}) = \text{cste}' - \frac{2,3RT}{F} \log a_{i,\text{ext}} \dots\dots\dots (4)$$

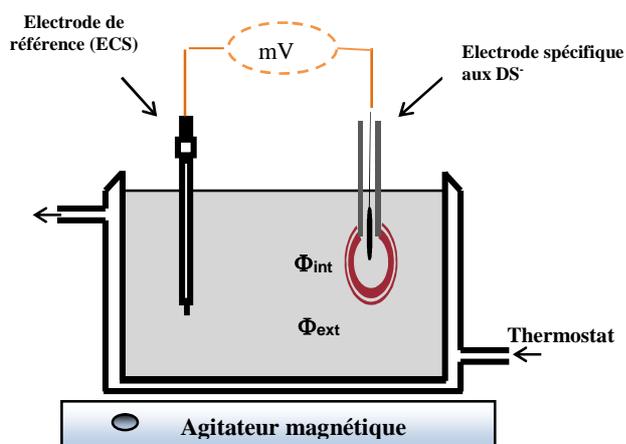
L'équation (4) relie directement la différence de potentiel lue sur le millivoltmètre à l'activité (concentration) de  $DS^-$  non adsorbée (ou sous forme de monomères libres en solution).

### ***V.1.2.1. Mesures potentiométriques en fonction de la teneur en $CeO_2$ :***

En toute rigueur, les mesures potentiométriques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex munie d'une double paroi reliée à un thermostat, ce qui nous a permis de travailler à 25°C. Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) est associée à l'électrode spécifique aux anions  $DS^-$  utilisée comme sonde de potentiel pour enregistrer une différence de potentiel en fonction de la concentration en anions  $DS^-$  libres. La figure V-8 représente le montage utilisé dans nos mesures.

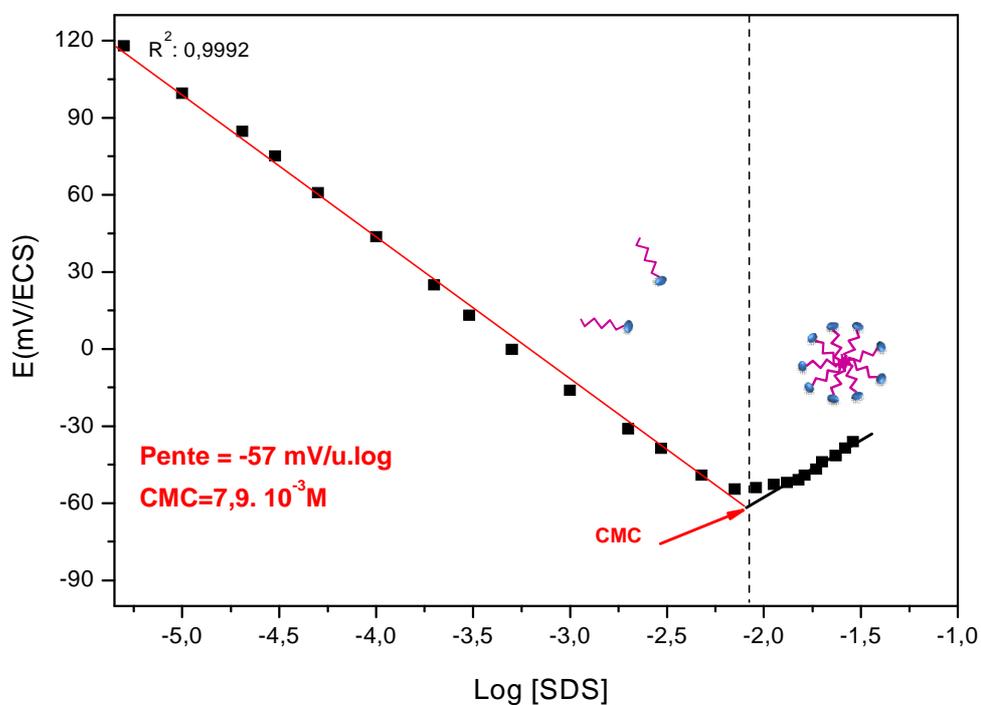
Dans un premier temps, nous avons enregistré une courbe d'étalonnage à l'aide de solutions aqueuses contenant du SDS seul afin de nous assurer du bon fonctionnement et de la reproductibilité de cette électrode.

Pour ce faire, nous avons initié la série de mesure à l'aide d'une solution très diluée de SDS, dans laquelle des volumes adéquats d'une autre solution de SDS concentrée sont progressivement ajoutés. La différence de potentiel est lue par rapport à une électrode de référence (ECS).



**Figure V-8 :** Schéma simplifié du montage de mesure utilisant l'électrode spécifique aux anions DS<sup>-</sup>

La figure (V-9) représente la courbe d'étalonnage obtenue.



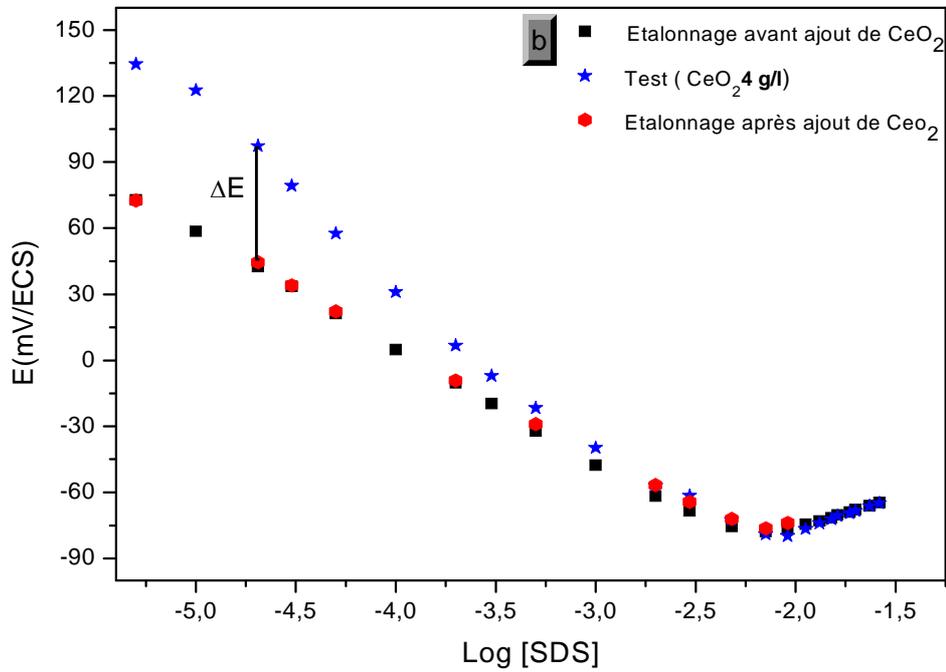
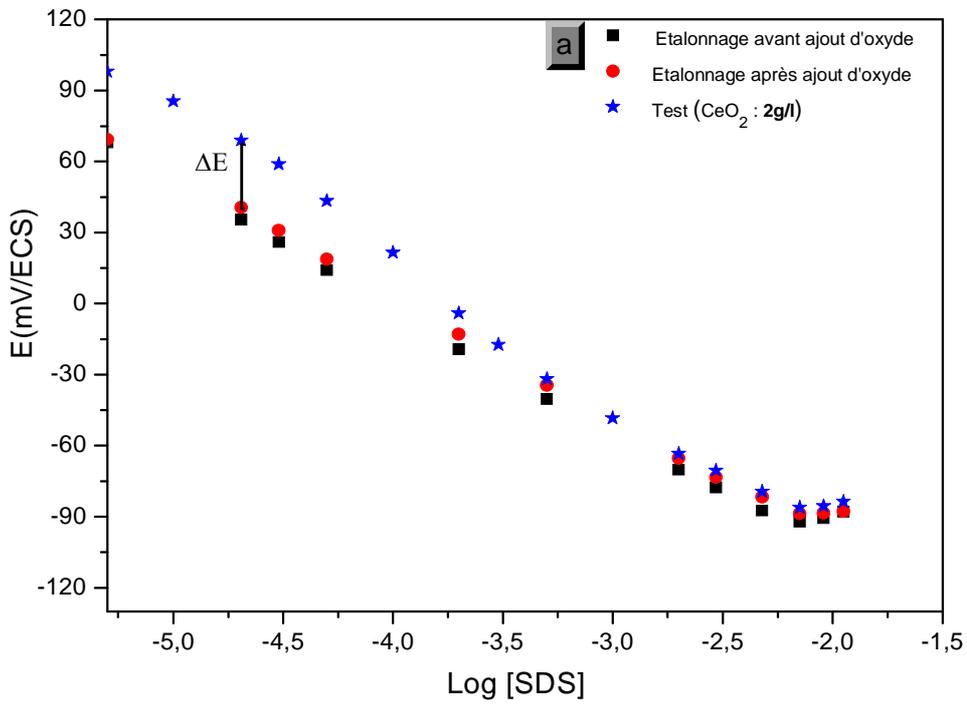
**Figure V-9 :** Courbe d'étalonnage  $E = f(\log [SDS])$  obtenue dans une solution aqueuse de SDS seul en utilisant l'électrode spécifique au DS<sup>-</sup>

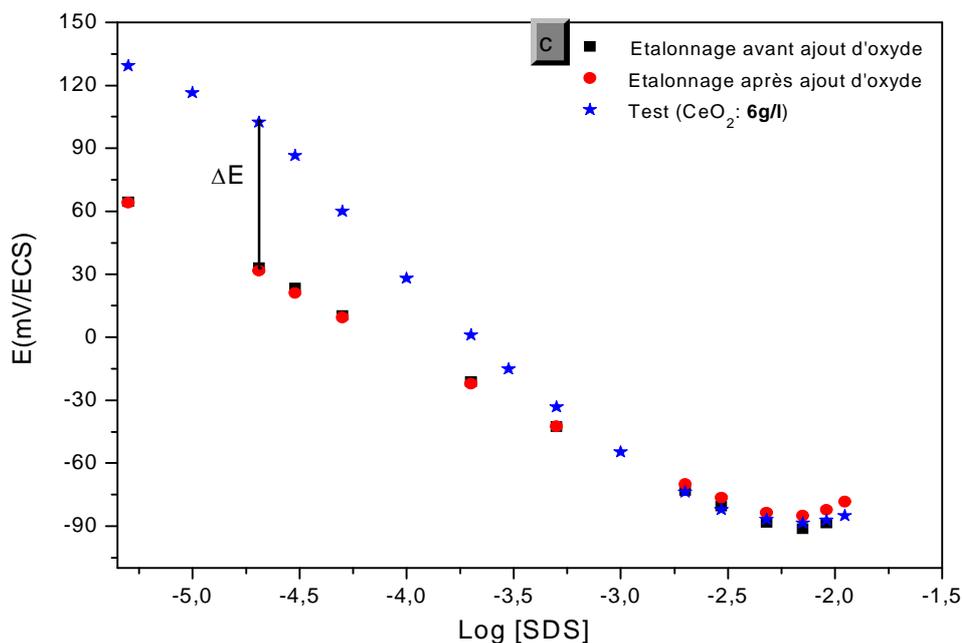
Nous constatons que le potentiel enregistré diminue lorsque la concentration en anions  $DS^-$  augmente, et ce, conformément à l'équation (4), qui prévoit une pente négative, vu que le  $DS^-$  est un tensioactif anionique. La valeur de la pente dans notre cas est de  $-57$  mV/u.log, très proche de la valeur théorique du terme  $(2,303RT/F)$  (soit  $-59$  mV/u.log), où  $R$  étant la constante des gaz parfaits ( $8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  $T$  est la température absolue ( $298$  K) et  $F$  la constante de Faraday ( $96500$  C.mol<sup>-1</sup>).

Par ailleurs, une propriété spécifique et remarquable, liée au comportement bien connu des tensioactifs en solution est révélé sur ce genre de courbes. Il s'agit de la concentration micellaire critique (CMC). En effet, pour des concentrations inférieures à la CMC, nous constatons que le potentiel diminue car la concentration en  $DS^-$  libre augmente (voir équation (4)). Au-delà de la CMC, toute quantité ajoutée de SDS est consommée par la formation de micelles, ce qui fait diminuer la concentration en  $DS^-$  libre, et par conséquent, le potentiel augmente à nouveau. De ce fait, la valeur de la CMC du SDS correspond au point d'intersection des tangentes des deux segments de droite observés.

La valeur de la CMC du SDS utilisé et déterminée par cette électrode est de  $7,9 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Cette valeur est très voisine de la valeur rapportée dans la littérature, ce qui nous rassure quant au bon fonctionnement de l'électrode ainsi que sur la pureté du SDS (non-hydrolysé).

En utilisant cette même électrode, nous avons ensuite effectué des mesures de potentiel en fonction de la concentration de SDS ajouté dans des solutions contenant différents teneurs en nanoparticules d'oxyde de cérium. Les quantités de  $CeO_2$  introduites lors de ces mesures sont respectivement  $2$ ,  $4$  et  $6$  g.L<sup>-1</sup>. Signalons que nous avons pris le soin de faire un étalonnage à l'aide d'une solution aqueuse de SDS dépourvue de NPs de  $CeO_2$  avant et après avoir effectué une série de mesures en présence de NPs d'oxydes, et ce pour deux raisons. D'une part, il nous fallait vérifier que le comportement de l'électrode n'a pas été altéré par la présence des NPs, et d'autre part, cadrer l'erreur en cas de légère déviation (comportement classique des électrodes de verre). Les courbes obtenues sont présentées sur la figure V-10. Leur analyse montre tout d'abord que les courbes d'étalonnage obtenues en l'absence de SDS avant et après avoir effectué des mesures en présence de NPs d'oxyde sont pratiquement superposables, ce qui est synonyme du bon fonctionnement de l'électrode et de la non-altération de sa réponse par la présence des NPs d'oxyde.





**Figure V-10** Courbes de potentiel en fonction de [SDS] pour des solutions contenant : a) 2, b) 4 et c) 6 g.L<sup>-1</sup> d'oxyde de cérium

Par ailleurs, il apparaît que pour une même concentration en SDS inférieure à la CMC, les valeurs de potentiel obtenues en présence des NPs d'oxyde sont supérieures à celles issues de solutions dépourvues de NPs. Ceci traduit la diminution de la concentration en DS<sup>-</sup> libre en solution qui résulte très vraisemblablement d'un phénomène d'adsorption sur la surface disponible des NPs. Pour une concentration donnée en NPs, on observe aussi que l'écart de potentiel mesuré par rapport à la droite de calibration ( $\Delta E$ ) est plus important pour de faibles concentrations en SDS. Ceci semble indiquer que pour de telles concentrations, la proportion d'anions DS<sup>-</sup> adsorbés à la surface des NPs est plus importante qu'à des concentrations en SDS plus élevées.

En outre, nous relevons que l'écart de potentiel ( $\Delta E$ ) mesuré par rapport à la courbe d'étalonnage, prise comme référence, augmente pour une concentration donnée en SDS inférieure à la CMC lorsque la quantité d'oxyde de cérium introduite augmente. Ceci indique que la concentration en DS<sup>-</sup> libre (non adsorbé) diminue suite à l'amplification du phénomène d'adsorption qui se produit à la surface des NPs. Il est utile de rappeler ici que la surface spécifique des NPs de CeO<sub>2</sub> utilisées avoisine 70 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui constitue une surface de contact assez considérable.

Pour une même teneur en oxyde, nous remarquons que  $\Delta E$  diminue au point que le potentiel en présence des NPs rejoint la courbe de référence au voisinage de la CMC. Ceci peut indiquer que la surface des NPs disponible à l'adsorption des  $DS^-$  est saturée, ou autrement dit, que les sites accessibles à l'adsorption sont majoritairement occupés.

### V.1.2.2. Isotherme d'adsorption

A partir des résultats précédents et en utilisant l'équation (4), nous avons calculé les quantités de  $DS^-$  adsorbé en moles par gramme d'oxyde de cérium. Pour ce faire, nous avons considéré que :

$$E(\text{électrode}) = cste' - \frac{RT}{F} \ln a_{i,ext} \quad \text{ou} \quad E = a + b \text{Log}[DS^-]$$

Soit  $[DS^-] = 10^{\left(\frac{E-a}{b}\right)}$

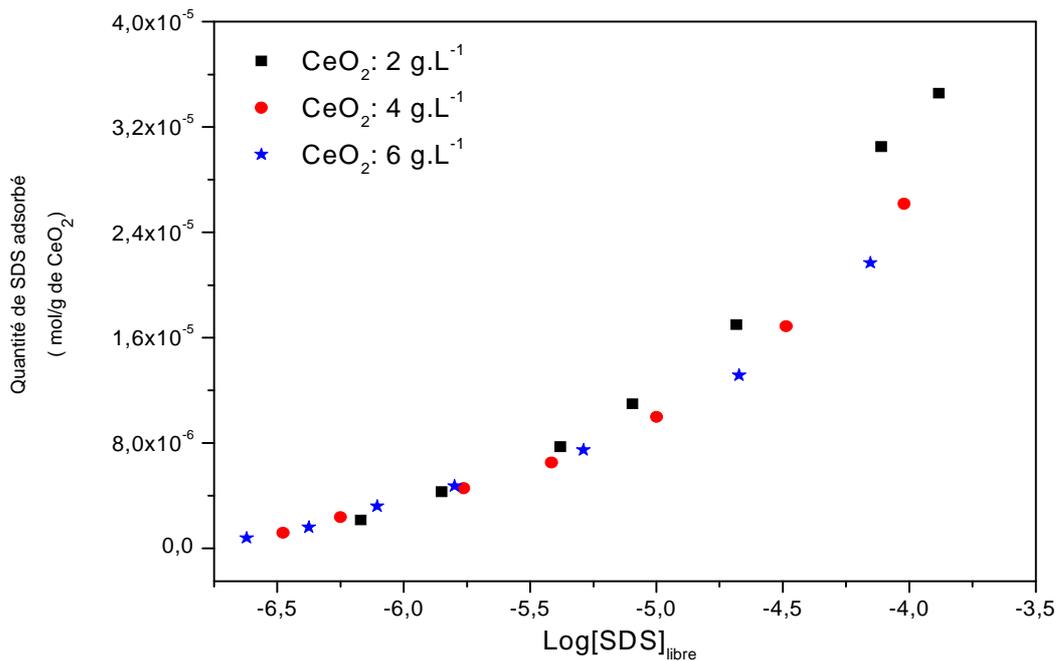
avec a et b qui sont des constantes déterminées à partir des isothermes d'adsorption issus de la conversion des graphes de la figure V-10 (voir figure V-11) où nous avons porté la quantité de  $DS^-$  adsorbée (en moles par gramme de NPs d'oxyde de cérium) en fonction de  $\log [DS^-]$  libre (ou non-adsorbé).

A partir de cette figure, nous constatons que l'adsorption de  $DS^-$  sur la surface des NPs suit approximativement la même isotherme pour les différentes quantités d'oxyde.

Afin de modéliser le type d'isotherme d'adsorption qui décrit le mieux notre système NPs de  $CeO_2/DS^-$ , nous avons confronté nos résultats expérimentaux aux différents modèles d'isothermes existants. Parmi ces modèles, nous avons vérifié que le modèle de Freundlich est le mieux adapté. L'expression de ce modèle s'écrit :

$$Q = k C^{(1/n)} \dots\dots\dots(5)$$

avec  $Q$  la quantité (en moles) d'adsorbat ( $DS^-$ ) par gramme d'adsorbant (NPs de  $CeO_2$ ),  $C$  la concentration de l'adsorbat libre qui coexiste en équilibre avec la quantité adsorbée,  $k$  et  $n$  des constantes dépendantes de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température.  $k$  indique la capacité (force) de l'adsorption,  $n$  varie entre 1 et 10 [30], il est relatif à l'énergie moyenne des sites d'adsorption (hétérogénéité énergétique).

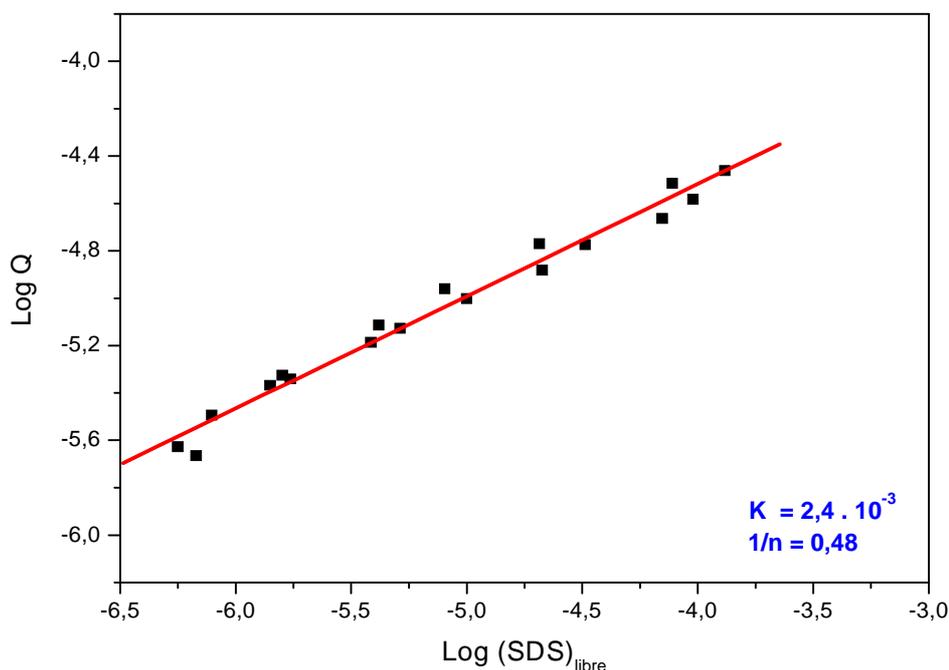


**Figure V-11** : Isotherme d'adsorption de  $DS^-$  sur la surface des NPs de  $CeO_2$

La figure V-12 présente le tracé de  $\log Q = f(\log C)$ .

Le tracé de  $\log Q$  en fonction de  $\log C$  présente l'allure d'une droite, ce qui confirme que l'équation du modèle de Freundlich décrit bien le mécanisme d'adsorption observé ici. D'après la relation (5), cette droite a pour équation :  $\log Q = \log k + (1/n) \log(C)$ . Tel que  $\log k$  représente l'ordonnée à l'origine, et  $(1/n)$  la pente de cette droite.

Les valeurs de  $k$  et  $n$  déterminées à partir de notre graphe, sont les suivantes :  $k = 2,4 \cdot 10^{-3}$  et  $n = 2,08$  ( $1/n = 0,48$ )



**Figure V-12 :** Représentation selon l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de  $DS^-$  sur les NPs de  $CeO_2$

### V.1.2.3. Bilan et discussions

Dans cette partie, l'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible et d'une électrode spécifique aux anions  $DS^-$  nous a permis de mettre en évidence le phénomène d'adsorption de ce tensioactif à la surface des nanoparticules d'oxyde de cérium.

L'étude a été réalisée, non sans difficultés, notamment en raison de l'instabilité des solutions colloïdales lors des mesures UV-vis, et de la formation d'un milieu micellaire lors des manipulations impliquant l'électrode spécifique. Malgré cela, l'étude a été qualitative et semi-quantitative et elle nous a permis de dresser les conclusions suivantes :

- L'étude par UV-vis a révélé que la formation des couches d'adsorption (monocouche ou bicouches) influe sensiblement sur l'absorbance des NPs d'oxyde. De plus, nous démontrons que le tensioactif (SDS) introduit dans la solution colloïdale favorise, en plus d'une meilleure dispersion, la stabilisation des suspensions.

- L'électrode spécifique aux  $DS^-$  a permis de quantifier la concentration de  $DS^-$  non-adsorbé. Autrement dit, les fractions libres et adsorbées peuvent être déterminées. L'isotherme d'adsorption semble vérifier le modèle de Freundlich.

## ***V.2. Etude de la réactivité redox des NPs de $CeO_2$ en présence du pyrrole: vers la production de particules cœur/coquille $CeO_2/PPy$***

Pour que l'étude de la solution électrolytique et colloïdale envisagée pour l'électrodépôt de matériaux composites PPy/dodécylsulfate/NPs de  $CeO_2$  soit complète, il faut ajouter le monomère pyrrole aux solutions étudiées jusqu'à présent dans ce chapitre. L'étude de ce milieu par les techniques précédentes s'avère des plus complexes à mettre en œuvre, en raison de l'avènement d'un autre processus fondé sur la réactivité redox des NPs de  $CeO_2$ , à savoir la polymérisation (ou oxydation) du pyrrole par voie chimique. En particulier, l'adsorption des anions  $DS^-$  à la surface des nanoparticules de  $CeO_2$  est de nature à influencer, voir inhiber leur réactivité redox. Cependant, dans le cas où cette dernière persisterait, elle peut conduire à la production d'une couche de polypyrrole oxydé qui nécessitera le piégeage en son sein d'anions  $DS^-$  pour assurer son électroneutralité. Dans ce cas, l'étude par UV-vis sera rendue difficile, car en plus des NPs de  $CeO_2$ , le pyrrole et le polypyrrole présentent eux aussi des bandes d'absorption dans ce domaine. D'autre part, la présence du pyrrole dans la solution peut occasionner le dysfonctionnement de l'électrode spécifique (dissolution de la membrane par exemple).

Dès lors, nous nous contenterons ci-après de caractériser la réactivité redox des NPs d'oxyde de cérium en caractérisant les poudres noires obtenues en présence de pyrrole et suggérant par leur couleur un processus de polymérisation chimique. Leur caractérisation après centrifugation sera réalisée par MET, MEB, XPS et Raman. La spectrophotométrie UV-vis est réalisée sur le surnageant récupéré après centrifugation.

### ***V.2.1. Synthèse du Polypyrrole et ses composites par voie chimique :***

La production de polypyrrole par oxydation et polymérisation chimiques du pyrrole est un mode de synthèse découvert dès 1916 [31], bien avant la mise au point de la synthèse par voie électrochimique. La synthèse chimique consiste à faire réagir le monomère avec un agent oxydant (initiateur) tel que  $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $HCl$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ .... La réaction peut avoir lieu dans des milieux de nature différente (aqueux ou organique).

Ce mode de synthèse présente des rendements assez élevés, et aboutit à des poudres de polymère ayant des longueurs de chaînes différentes, allant de l'oligomère au produit de haut poids moléculaire.

A côté des agents oxydants *solubles* utilisés comme amorceurs dans la polymérisation chimique du pyrrole, d'autres oxydants inorganiques *insolubles* ont été employés. Parmi ces espèces, figurent les oxydes de différents métaux présentant un pouvoir oxydant capable de d'amorcer le processus de formation de radicaux cations du pyrrole.

Nombreux sont les travaux qui ont rapporté la polymérisation du pyrrole par l'intermédiaire de nanoparticules d'oxyde : SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, CeO<sub>2</sub> [32-38].

A l'inverse des oxydants solubles qui passent en solution après réduction au profit de la croissance du polypyrrole, nous assistons souvent, dans le cas des amorceurs insolubles, à la formation de nanomatériaux composites polypyrrole/oxyde. Dans ce cas, l'oxyde métallique réagit sur le monomère en l'oxydant pour conduire au polymère, tout en se réduisant en un oxyde ou un hydroxyde de valence inférieure.

Selon la nature de l'oxyde et des conditions de synthèse, on peut distinguer plusieurs catégories de nanomatériaux composites: à savoir les nanocomposites (template-guided) qui prennent la forme du composé inorganique par effet de moule (ou de modèle), les nanomatériaux dérivés de phases sol-gel, les nanocomposites couche par couche (intercalaire) et les nanocomposites où le composé inorganique est encapsulé dans une enveloppe polymère. Ce dernier type présente un intérêt particulier en raison des différents avantages concernant l'amélioration de la conductivité électrique [39], les propriétés magnétiques [40], la stabilisation colloïdale [41] et la possibilité de fonctionnalisation de surface qu'il offre au matériau obtenu.

En ce qui nous concerne, nous aborderons dans les paragraphes suivants la caractérisation du matériau formé à la suite de la réaction chimique entre les NPs de CeO<sub>2</sub> et le pyrrole, et ce dans deux milieux aqueux différents contenant soit le tétraoxalate de potassium (PTO) à 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, soit le tensioactif (SDS) à 0,025 mol.L<sup>-1</sup>.

Nous tenons à préciser que le choix de ces deux milieux et leurs concentrations ne constituent pas un choix particulier conçu pour cette étude, mais est le résultat de constatations relevée

lors de la préparation par voie électrochimique de films composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> destinés à la protection du fer contre la corrosion (voir Chapitre VI).

### ***V.2.2. Caractérisation du matériau PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>***

#### ***V.2.2.1 Caractérisation par UV-Visible : Cinétique de la polymérisation***

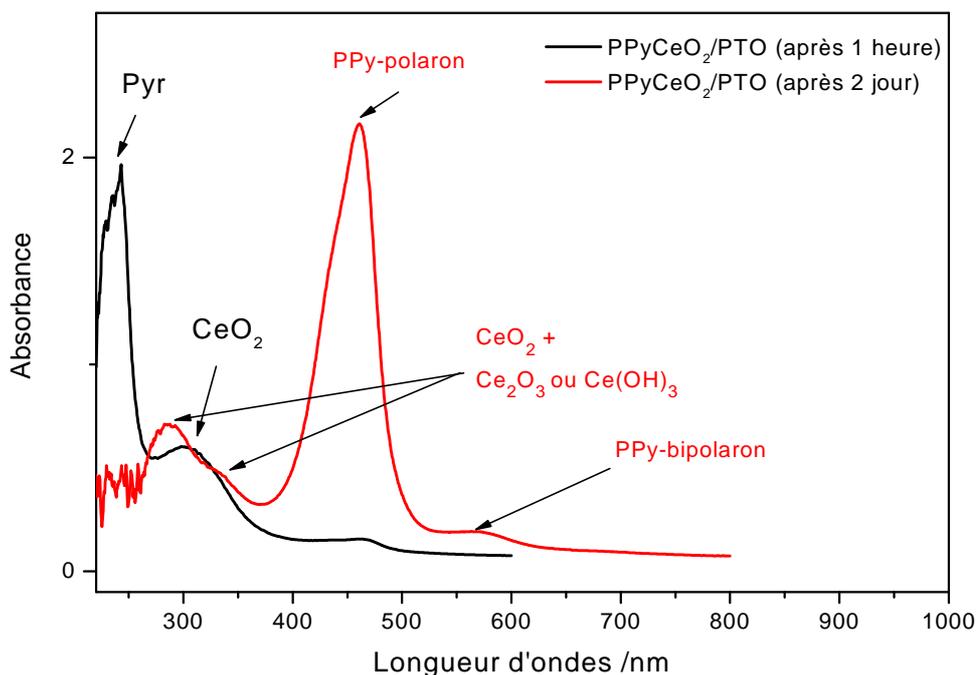
Dans une solution aqueuse de tétraoxalate de potassium (PTO) à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> (pH = 1,8), nous pouvons observer que la polymérisation chimique intervient après 20 à 30 minutes de contact. La surface des NPs de CeO<sub>2</sub> commence alors à noircir, ce qui entraîne leur floculation au fond de la cellule, en raison de la prise de masse.

Après plusieurs heures, nous avons pu constater que la masse de l'agglomérat a augmenté, témoignant que le processus d'oxydation chimique du pyrrole se poursuit tant que le monomère existe encore en solution.

Parallèlement à la floculation du produit possédant un haut poids moléculaire, nous signalons que le surnageant a pris, lui aussi, une coloration verte très foncée, caractéristique de la formation du polymère. Ce surnageant contient ainsi un produit de faible densité vraisemblablement formé d'oligomères de PPy seuls ou contenant une faible quantité de NPs d'oxyde de cérium.

Sur la figure V-13, sont illustrés les spectres UV-visible obtenus à des temps différents sur le surnageant d'une solution de synthèse contenant du pyrrole à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, du PTO à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> de NPs de CeO<sub>2</sub>.

Les spectres d'absorption UV-vis obtenus dans le domaine 400-800 nm présentent les différents pics d'absorption relatifs au monomère, au polymère et à l'oxyde de cérium. En effet, l'analyse du spectre enregistré après 1 heure dans le milieu PTO révèle l'apparition des bandes d'absorptions aux alentours de 242 nm, 304 nm et 462 nm. La bande à 242 nm est caractéristique de la transition  $\pi-\pi^*$  du noyau pyrrole [42-45]. Notons que la position de cette bande n'a pas une longueur d'onde fixe selon ces différents travaux (effet bathochromique).



**Figure V-13 :** Spectres d'absorption UV-vis de solutions aqueuses contenant du pyrrole, des NPs de  $\text{CeO}_2$  et du PTO

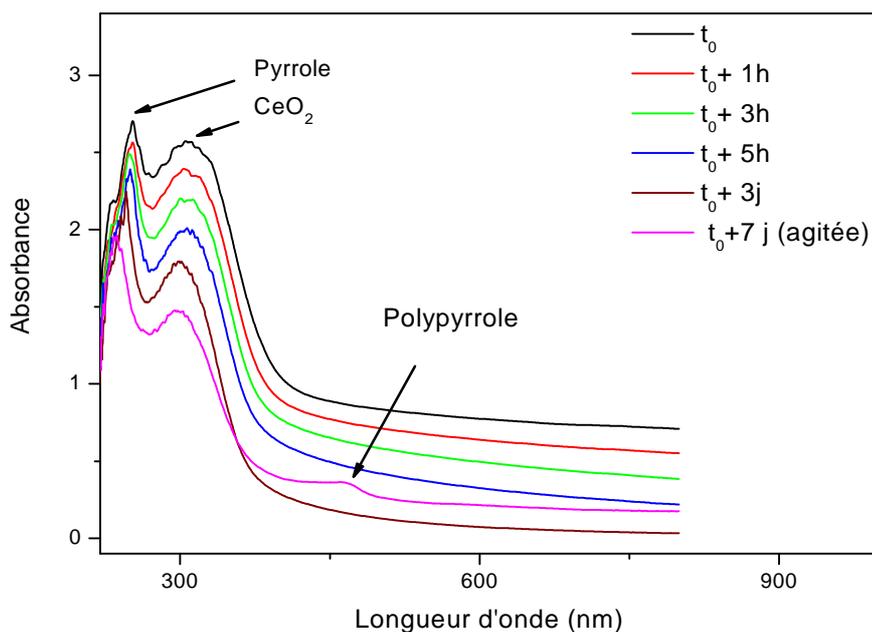
Le pic de faible intensité à 462 nm appartenant au domaine du visible (bleu) témoigne du début de la formation du polymère. Il est attribué à la forme polaronique du PPy [45]. Selon Venancio *et al.* [46], ce pic caractérise un polymère totalement suroxydé se trouvant dans un état non conducteur. Le pic à 304 nm est caractéristique des NPs de  $\text{CeO}_2$ .

Après plusieurs heures de contact, la couleur de la solution est devenue plus foncée, et nous avons enregistré une différence notable sur le spectre UV-vis. En effet, l'examen du spectre de cette solution montre la disparition du pic caractéristique du pyrrole, témoignant de l'épuisement du monomère. Par ailleurs, le pic du PPy polaronique devient très intense suite à l'augmentation de la concentration du polymère formé. Un nouveau pic apparaît aux alentours de 572 nm, et il caractérise le PPy bipolaronique. En outre, nous constatons que le pic attribué à  $\text{CeO}_2$  se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles (285 nm), avec l'apparition d'un épaulement prononcé aux alentours de 334 nm. Ces deux pic pourraient traduire la coexistence de l'oxyde de Ce(IV) ( $\text{CeO}_2$ ) et de l'oxyde ou de l'hydroxyde de Ce(III) ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ).

Contrairement au milieu oxalate (PTO) à  $\text{pH} = 1,8$ , la polymérisation du pyrrole dans le milieu SDS ( $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ) où le  $\text{pH}$  est de  $5,8$ , se déclenche lentement après plusieurs heures seulement et présente une cinétique de croissance très lente. Il est important de préciser ici que la coloration du surnageant est jaune pâle (couleur de  $\text{CeO}_2$  en suspension dans le SDS), à l'inverse du milieu oxalate où la solution devient rapidement foncée.

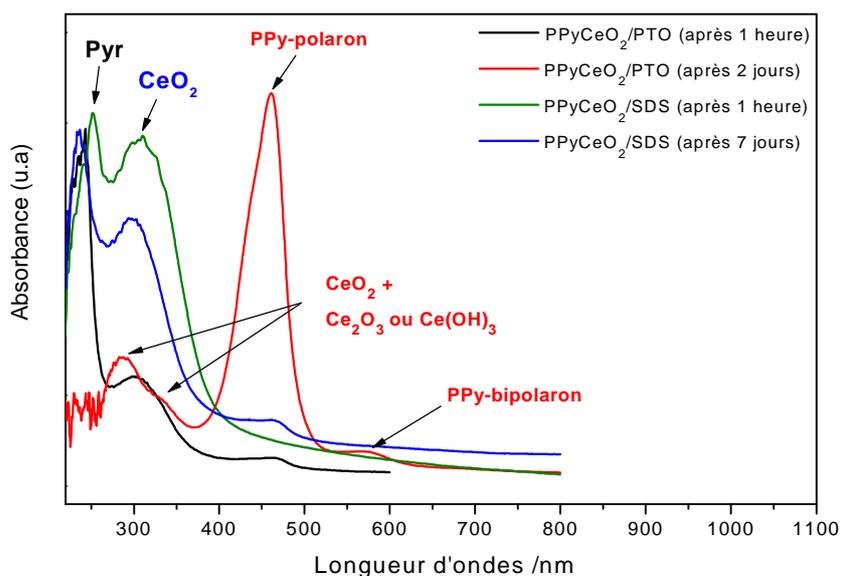
Le suivi de l'absorbance au cours du temps pour cette solution (figure V-14) met en évidence la présence de seulement 2 pics, dont l'un localisé à  $310 \text{ nm}$  est caractéristique des NPs de  $\text{CeO}_2$ . Ce pic se déplace légèrement après plusieurs heures vers des longueurs d'ondes plus faibles ( $298 \text{ nm}$  après 7 jours). Le deuxième pic attribué au monomère pyrrole se déplace vers des longueurs d'ondes plus faibles au cours du temps. Il passe de  $252 \text{ nm}$  pour la solution initiale à  $234 \text{ nm}$  pour la solution vieillie de 7 jours.

Il faut noter qu'aucun pic relatif au polypyrrole n'a été détecté sur les spectres d'absorbance du surnageant. Néanmoins, l'examen des différents spectres met en évidence la diminution de l'intensité du pic du pyrrole, ce qui est synonyme de la consommation de ce dernier pour former du polypyrrole, produit de couleur noirâtre perceptible à l'œil nu et précipité au fond de la cellule. Pour vérifier que cet agglomérat contient bien du PPy, nous avons agité délicatement la solution et enregistré un spectre UV-vis. Le spectre obtenu est représenté sur la même figure (V-14) où nous retrouvons bel et bien le pic à  $464 \text{ nm}$  caractéristique du polypyrrole sous forme polaronique. Par ailleurs, nous avons remarqué que, malgré le vieillissement de la solution (après 7 jours), nous retrouvons tout de même le pic caractéristique du monomère qui subsiste encore dans la solution, ce qui démontre encore une fois la lenteur de la cinétique de polymérisation dans ce milieu. Notons que ce pic se déplace vers de faibles longueurs d'ondes lorsque la concentration du pyrrole diminue au cours du temps.



**Figure V-14 :** Spectres d'absorption UV-vis en fonction du temps pour des solutions aqueuses contenant du pyrrole, des NPs de  $\text{CeO}_2$  et du SDS.

Sur la figure V-15, nous avons superposé les différents spectres relatifs au polypyrrole formé dans les deux solutions aqueuses (présence de PTO ou de SDS) en présence des NPs de  $\text{CeO}_2$ .



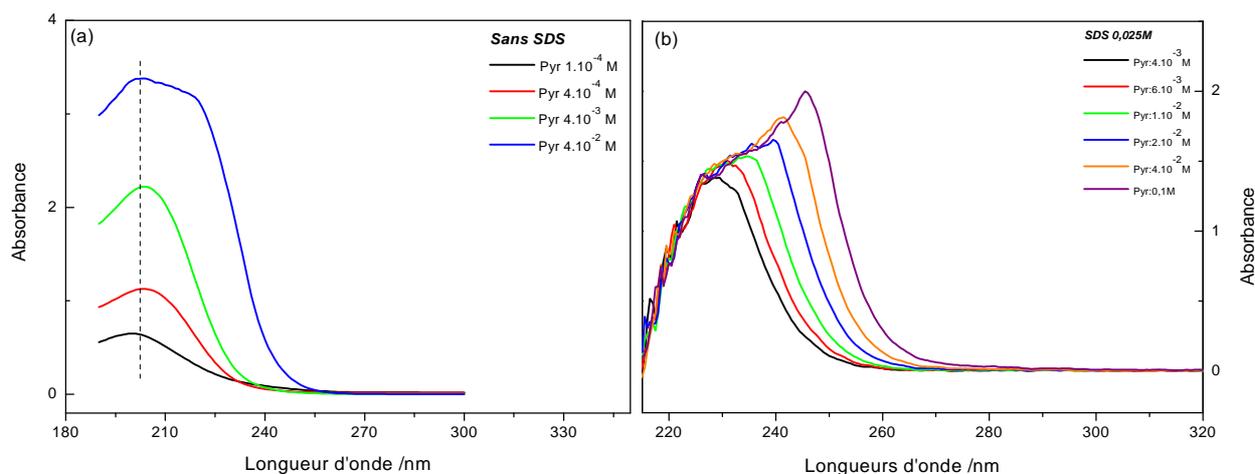
**Figure V-15 :** Spectres d'absorption UV-vis de solutions contenant du pyrrole et des NPs de  $\text{CeO}_2$  en présence de PTO ou SDS.

La comparaison des différents spectres superposés apportent un certain nombre d'informations sur la divergence du déroulement du processus de polymérisation, notamment sur un plan cinétique, en fonction du sel présent (PTO ou SDS). En premier lieu, nous constatons que l'intensité du pic du polaron formé au bout d'une heure dans le milieu acide (oxalate) est équivalente à l'intensité de la même espèce formée après plusieurs jours dans le milieu SDS. De plus, le pic caractéristique du monomère disparaît après plusieurs heures au profit d'un pic très intense du PPy polaronique et d'une faible quantité de PPy sous forme de bipolarons dans le milieu oxalate, ce qui n'est pas le cas dans le milieu SDS où même après plusieurs jours, nous retrouvons une quantité considérable de monomère.

Le deuxième point important est celui relatif à l'oxyde de cérium. En effet, nous constatons qu'en milieu SDS, le pic attribué à  $\text{CeO}_2$  garde la même forme avec un léger déplacement de longueur d'onde après plusieurs jours, et bien sûr une diminution d'intensité est enregistrée en raison de la floculation des NPs. En revanche, dans le milieu oxalate, la situation est totalement différente. Au bout d'une heure, nous relevons une forte diminution de l'intensité du pic de  $\text{CeO}_2$  en raison d'une floculation rapide et simultanée des NPs avec le polymère formé. Après 2 jours, nous constatons un déplacement du pic vers une faible longueur d'onde avec l'apparition d'un épaulement qui est vraisemblablement caractéristique d'une autre espèce. Nous suggérons que cette nouvelle espèce résulte de la réduction de  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{+IV}$ ) en  $\text{Ce}^{+III}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ) qui accompagne la réaction d'oxydation du pyrrole en PPy dans ce milieu acide.

Compte tenu des observations précédentes, nous concluons que la polymérisation chimique se déroule avec une cinétique et des intermédiaires différents lorsque les milieux sont différents et surtout à des pH différents.

Pour conclure, nous avons voulu vérifier si le déplacement du pic du pyrrole constaté en milieu SDS serait dû à une éventuelle interaction entre le SDS et le monomère. Pour ce faire, nous avons effectué des mesures d'absorbance du pyrrole en absence et en présence de  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  de SDS (figure V-16).



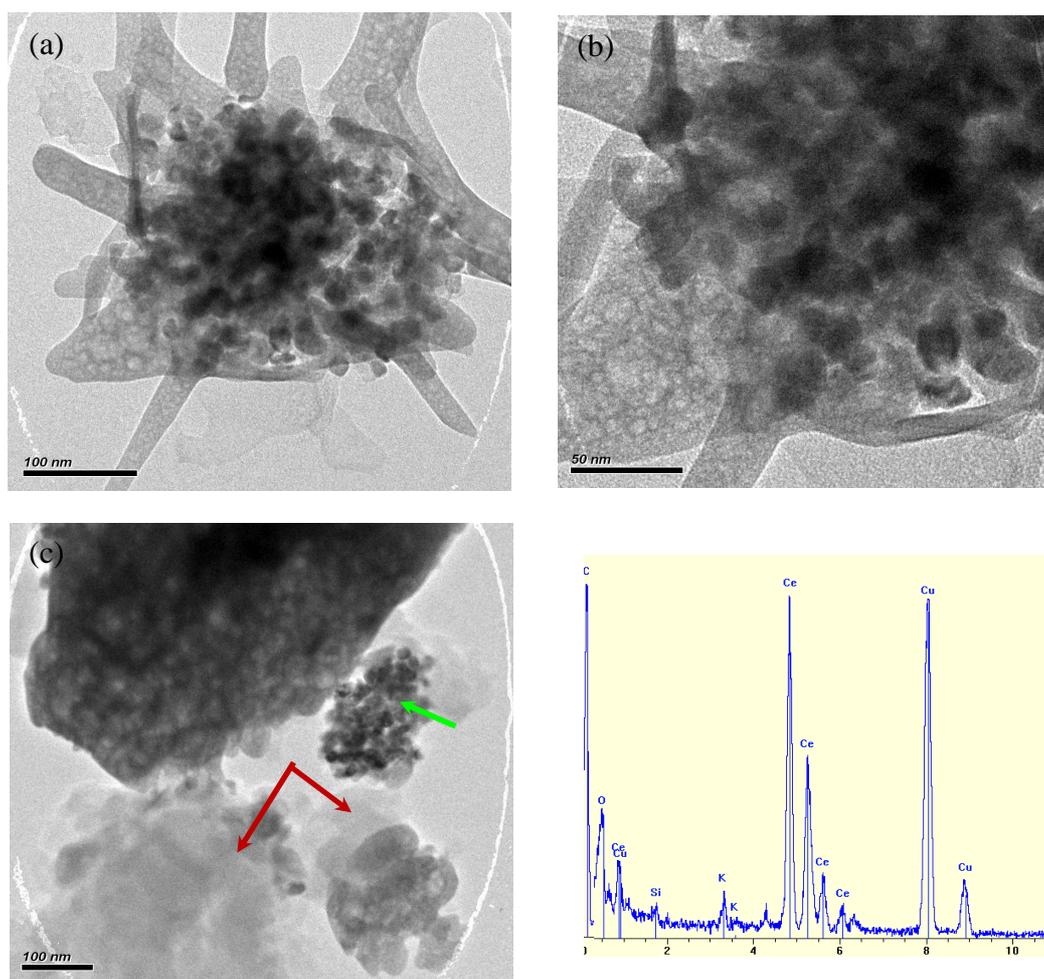
**Figure V-16 :** Spectres UV-Vis du pyrrole en absence et en présence de 0,025 M de SDS

L'analyse des spectres dans les deux milieux révèle que, pour une même concentration de pyrrole, le pic d'absorbance enregistrée dans l'eau pure est plus intense que celui mesuré en présence de SDS, ce qui traduirait la présence de couches d'adsorption. Dans l'eau pure, nous remarquons que la bande d'absorption subit un élargissement (effet bathochromique) lorsque la concentration du pyrrole augmente. Sur le spectre de la solution la plus concentrée en pyrrole, nous observons ainsi deux pics caractérisant les transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$ .

Dans le milieu SDS, en plus de l'élargissement de la bande, nous constatons que le deuxième pic devient de plus en plus intense et se déplace vers des longueurs d'ondes plus élevées. Ce pic accompagnerait probablement une interaction de faible énergie entre l'azote pyrrolique et le  $DS^-$ . Ces résultats montrent bien que le déplacement constaté dans la figure V-16 (b) est la conséquence d'une interaction faible de type adsorption.

### V.2.2.1 Caractérisation par MET et MEB:

Les poudres récupérées par centrifugation des solutions de synthèse précédentes ont été visualisées par MET et MEB (figure V-17).



**Figure V-17 :** Images MET et spectre de microanalyse EDS des poudres PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$  préparées dans un milieu aqueux oxalate  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 1,8$ )

Sur cette figure représentant la morphologie des poudres synthétisées par voie chimique en milieu aqueux oxalate, nous distinguons des amas de NPs d'oxyde de cérium agglomérées (couleur mate), autour desquels nous observons une croissance hétérogène de couches épaisses de polypyrrole (couleur gris clair). Le polymère formé se présente sous forme de faisceaux fibreux (images a et b) constitués de formes allongées orientées dans tous les sens.

Selon Chuang *et al.* [48] qui rapportent une morphologie fibreuse semblable pour leur composite polyaniline/ $\text{CeO}_2$  préparé dans un milieu HCl ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), cette structure résulte de la présence d'une quantité considérable d'ions oxydants  $\text{Ce}^{4+}$ .

Ces ions proviennent, selon les mêmes auteurs, de l'hydrolyse de l'oxyde  $CeO_2$  en milieu acide suivant la réaction :



Les cations  $Ce^{4+}$  formés possèdent un pouvoir oxydant important ( $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,72$  V/ESH), et en milieu acide, ces cations oxydent le monomère pyrrole pour former le polypyrrole, tout en se réduisant quant à eux à la valence inférieure ( $Ce^{3+}$ ) donnant naissance à l'oxyde ou à l'hydroxyde de cérium III ( $Ce_2O_3$  ou  $Ce(OH)_3$  respectivement).

Comme la réaction (6) d'hydrolyse de l'oxyde dans un milieu acide a pour produit des ions hydroxyle ( $OH^-$ ), nous estimons que la réaction de précipitation du  $Ce(OH)_3$  serait la plus probable, en raison d'un  $K_s(Ce(OH)_3)$  très faible (voir équation (7)).

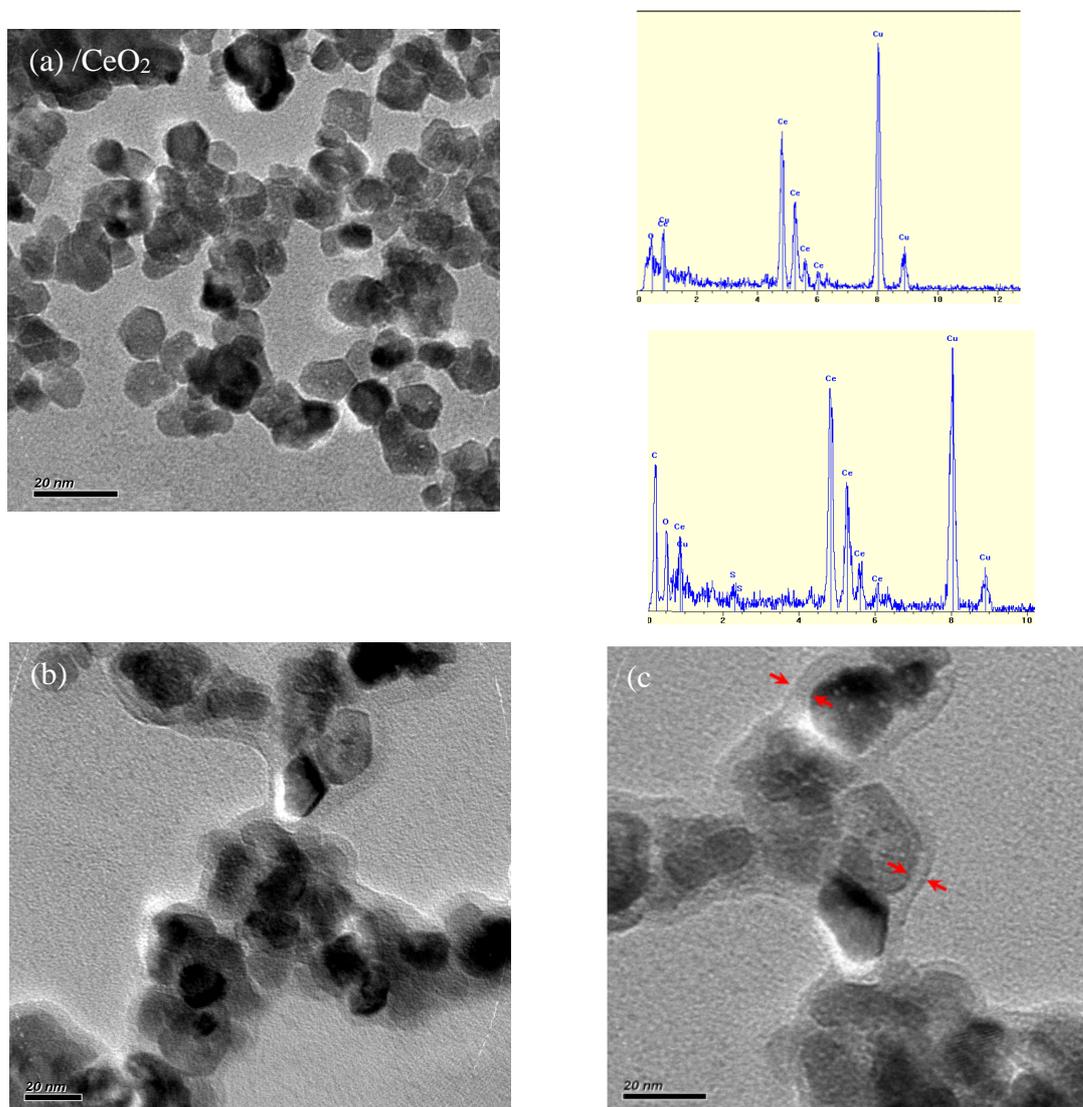


Ce résultat est en accord avec nos observations présentées plus haut, où le spectre UV-vis dénote l'apparition d'une nouvelle espèce caractérisée par un épaulement autour de 334 nm. Par ailleurs, l'image (c) met en évidence un autre type de déroulement de la polymérisation du pyrrole. En effet, nous remarquons que les deux processus d'oxydation du monomère et de réduction de l'oxyde se produisent indépendamment, de sorte qu'à certains endroits, nous ne retrouvons que du polypyrrole (indiqué en flèches rouges) et dans d'autres endroits que de l'oxyde réduit (indiqué en flèche verte).

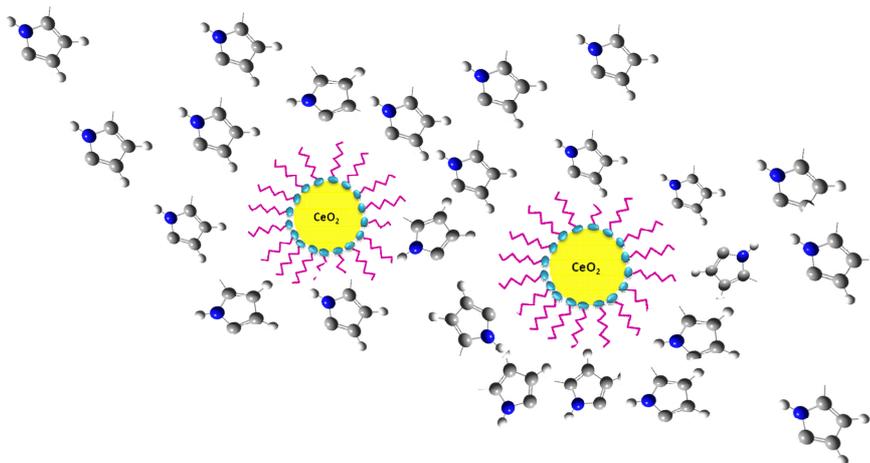
La figure V-18 présente les images obtenues pour la poudre synthétisée dans le milieu aqueux contenant du SDS. On remarque une différence de structure comparée à celles observées en milieu oxalate. L'analyse des images b et c permet de mettre en exergue la formation d'une couche (gris clair) de polypyrrole qui enveloppe les NPs de  $CeO_2$  peu agglomérées. Cette couche de polymère qui encapsule les NPs d'oxyde présente une faible épaisseur d'environ 5 à 8 nm comme illustré sur l'image (c). Cette disposition permet d'obtenir un composite de type core/shell ou cœur/coquille, où le cœur est constitué de NPs d'oxyde et la coquille, elle, est formée par une fine couche de PPy.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons évoqué le phénomène d'adsorption du tensioactif  $DS^-$  sur les NPs d'oxyde. La tête hydrophile (sulfate) de  $DS^-$  est orientée vers la surface de l'oxyde tandis que la queue hydrophobe est dirigée vers la solution. Les unités monomères pyrrole à caractère hydrophobe introduites dans cet environnement se placent préférentiellement à proximité de la queue hydrophobe de  $DS^-$ . Cette conformation favorise certainement la croissance du PPy autour des NPs préalablement recouvertes de couches d'adsorption, ce qui aboutit à la morphologie core/shell observée sur nos images.

Le schéma V-3 présente une illustration de l'arrangement NPs de  $CeO_2/DS^-$ /pyrrole.



**Figure V-18** Images MET et spectres de microanalyse EDS de  $CeO_2$  et des poudres  $PPy/CeO_2$  préparées dans un milieu SDS à  $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $pH = 5.8$ )



*Schéma V- 3 : Disposition du monomère pyrrole et du tensioactif autour des NPs d'oxyde dans un environnement contenant les trois composés*

Le mécanisme d'amorçage (initiation) de la réaction d'oxydation du monomère dans ce milieu SDS est à présent peu clair et nous nous retrouvons devant deux hypothèses :

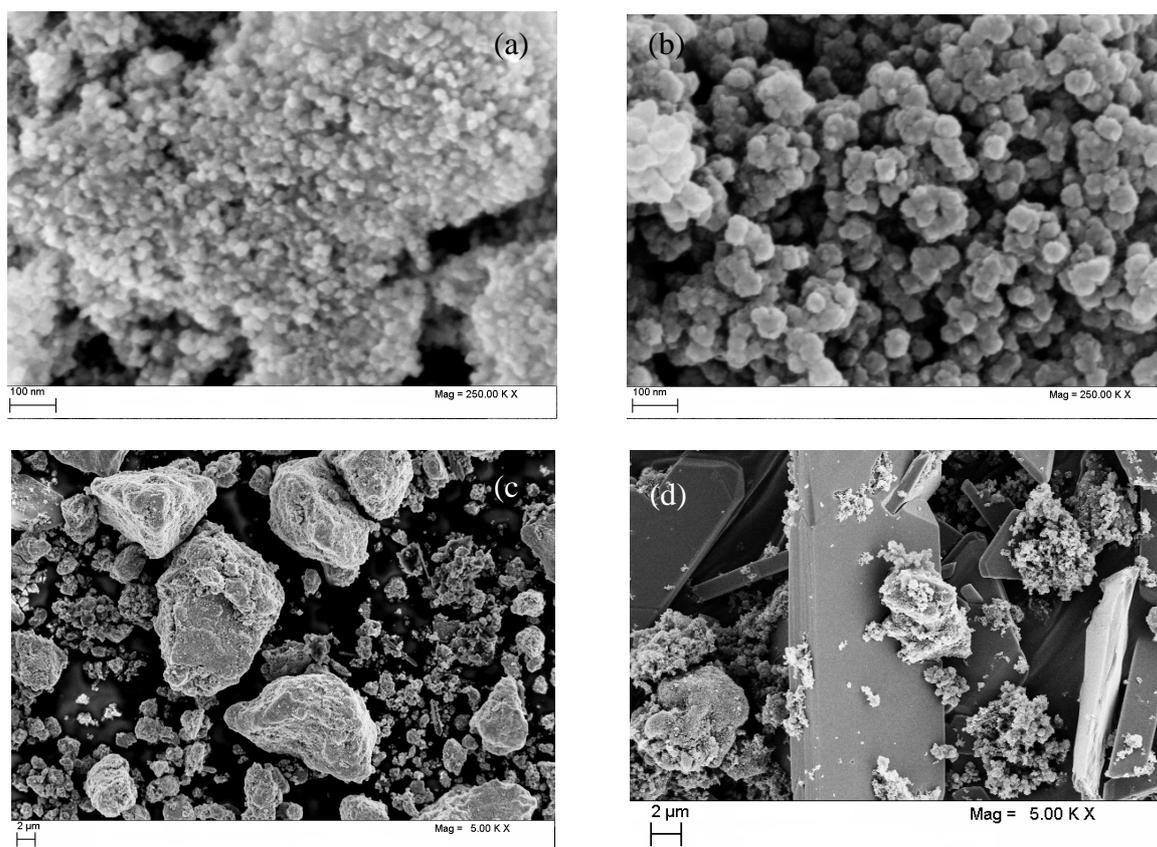
- 1- Soit l'oxydation du pyrrole s'effectue selon un mécanisme similaire à celui cité plus haut pour le milieu oxalate, i.e. via la présence, ici en faible quantité, de cations  $\text{Ce}^{4+}$  sur la surface des NPs. Ces cations proviennent d'une hydrolyse partielle et infinitésimale de l'oxyde, sachant que le pH de la solution est environ 5,8, ou bien de la présence de défauts de structure à la surface de NPs.
- 2- Soit l'étape d'initiation est induite par le dioxygène dissout dans la solution.

Nous croyons que la deuxième hypothèse est moins probable, car si c'était le cas, l'épaisseur de la couche du polymère formé ne se limitera pas à quelques nanomètres tant que l'oxygène est encore existant. En conséquence, il est vraisemblable, pour nous, que la première hypothèse soit la plus admissible. La réaction de polymérisation prend fin dès que la faible quantité de  $\text{Ce}^{4+}$ , existant en surface, est consommée, ce qui limite l'épaisseur de la couche formée à quelques nanomètres.

Ce processus est en somme original car, jusque là, nous avons toujours eu recours à l'utilisation d'un milieu acide (protonation) pour déclencher ce type de polymérisation.

Aussi, nous avons réalisé des observations MEB (figure V-19) sur une poudre de NPs de  $\text{CeO}_2$  et sur les poudres du composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$  synthétisés soit dans le milieu oxalate soit dans le milieu SDS.

L'examen de l'image (b) d'une poudre synthétisée dans le milieu SDS illustre la formation de structures cœur/coquille, où le polymère couvre les NPs d'oxyde de cérium. La comparaison de cette image (b) correspondant à des NPs recouvertes de PPy à celle des NPs nues (image (a)) indique qu'effectivement l'épaisseur du film formé est très faible. Par contre, dans le milieu oxalate, nous constatons la formation de masses de PPy ayant des tailles différentes allant de un à plusieurs microns. Sur l'image (d), nous observons des cristaux d'oxalate sur lesquels sont accrochés de grosses masses de PPy dans certains endroits et des NPs d'oxyde à d'autres endroits. Toutes ces observations relatives aux deux milieux sont en bon accord avec ce qui a été constatée par MET.

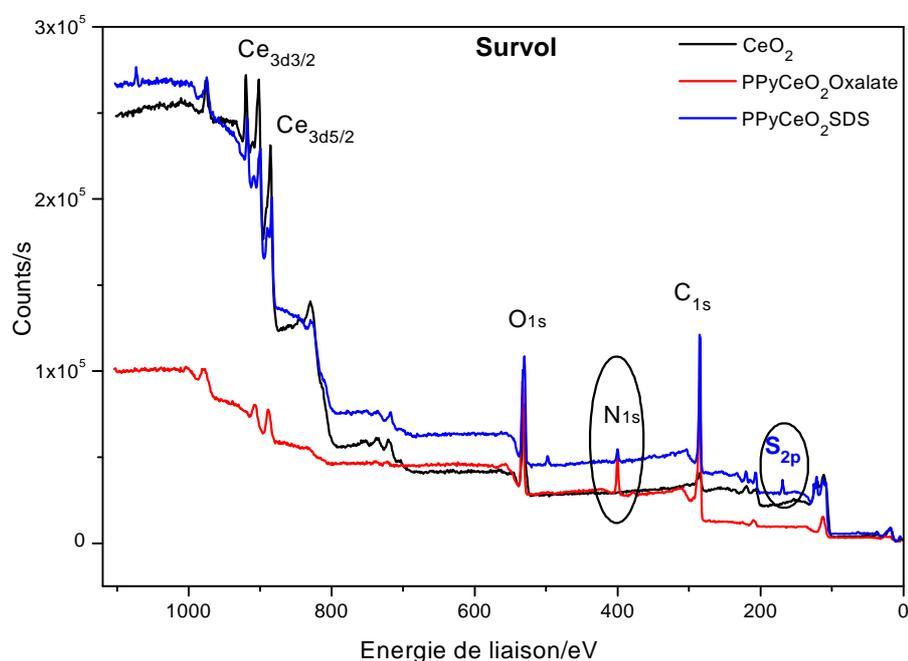


**Figure V-19 :** Images MEB de (a) NPs de  $\text{CeO}_2$ , (b) PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$ /SDS, (c) et (d) PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$ /oxalate

### V.2.2.2. Caractérisation par Spectroscopie de Photoémission X (XPS):

Pour mieux comprendre le mécanisme de la polymérisation chimique du pyrrole en présence de l'oxyde de cérium, ainsi que la contribution des différents atomes, nous avons effectué une analyse XPS sur trois poudres : une référence de  $\text{CeO}_2$ , et deux poudres composite : PPy/ $\text{CeO}_2$ /SDS et PPy/ $\text{CeO}_2$ /oxalate.

La figure V-20 présente les spectres globaux enregistrés pour les trois poudres. L'analyse de ces différents spectres nous permet de tirer les points suivants :



**Figure V-20 :** Spectres XPS globaux des NPs de  $\text{CeO}_2$ , et des composites PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$ /oxalate et PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$ /SDS

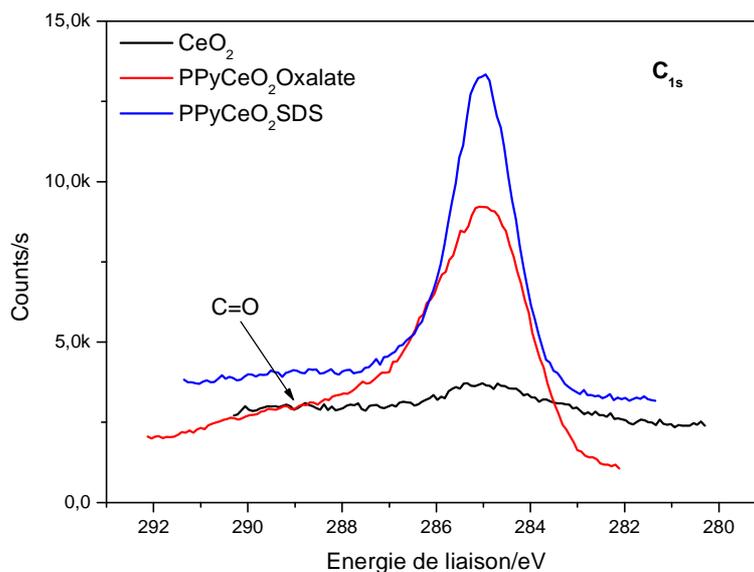
En premier lieu, le spectre XPS correspondant à l'oxyde de cérium (IV),  $\text{CeO}_2$ , s'identifie bien aux spectres rapportés dans la littérature [48]. Ainsi, nous retrouvons, à des énergies de liaison bien connues, les signaux du cérium ( $\text{Ce}_{3d5/2,3/2}$ ) et de l'oxygène ( $\text{O}_{1s}$ ).

Les spectres relatifs aux composites synthétisés respectivement dans le milieu oxalate et le milieu SDS, révèlent l'apparition de nouveaux signaux dont l'énergie de liaison correspond à  $\text{N}_{1s}$  et  $\text{C}_{1s}$  ce qui confirme la présence effective du polypyrrole. De plus, on peut noter l'apparition du signal  $\text{S}_{2p}$  qui provient de  $\text{DS}^-$  sur le spectre du composite correspondant.

Par ailleurs, une différence notable est constatée au niveau du signal de  $Ce_{3d}$  en comparant le spectre du composite PPy/NPs de  $CeO_2/SDS$  à celui de PPy/NPs de  $CeO_2/oxalate$ .

La figure V-21 présente les résultats d'une exploration à haute résolution et plus approfondie, effectuée dans les domaines d'énergies de liaison correspondant aux signaux  $C_{1s}$ ,  $N_{1s}$ ,  $Ce_{3d}$  et  $O_{1s}$

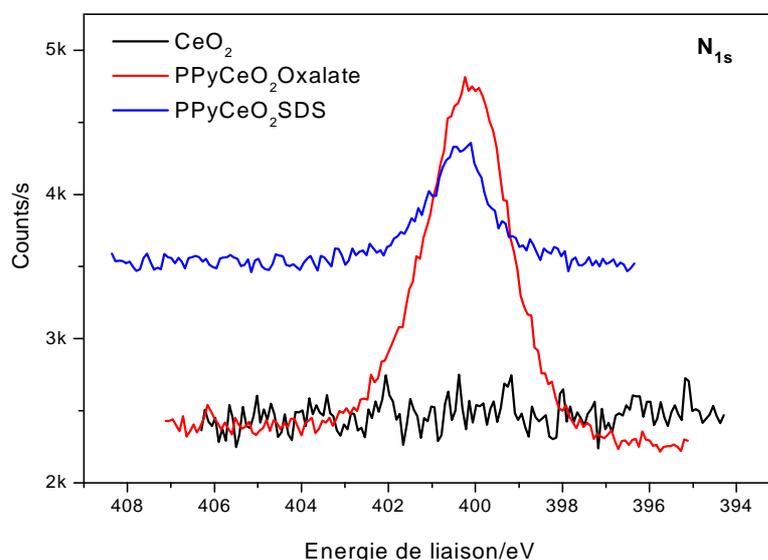
#### ❖ $C_{1s}$



**Figure V-21** : Signal XPS du  $C_{1s}$  pour les NPs de  $CeO_2$  et les deux composites PPy/NPs de  $CeO_2/oxalate$  et PPy/NPs de  $CeO_2/DS^-$

Le signal du carbone  $C_{1s}$  est plus intense pour le composite PPy/NPs de  $CeO_2/DS^-$  que pour le composite PPy/NPs de  $CeO_2/oxalate$ . Néanmoins, pour le premier composite, ce signal peut associer deux espèces différentes de carbone [49-51] : un pic (théoriquement plus intense) à 285 eV, attribué aux atomes de carbone du groupement C-C appartenant au pyrrole et à  $DS^-$ , et un autre pic de faible intensité, à 286,6 eV, associé au carbone du groupement C-N pyrrolique.

Cependant, pour le deuxième composite, nous constatons que le pic est plus large. Il peut correspondre au recouvrement des espèces du carbone citées plus haut, en plus du carbone des liaisons C-C de l'oxalate. En outre, nous enregistrons un troisième pic de faible intensité à 289 eV attribué au carbone du groupement carbonyle (C=O) de l'anion dopant oxalate.

❖ N<sub>1s</sub>

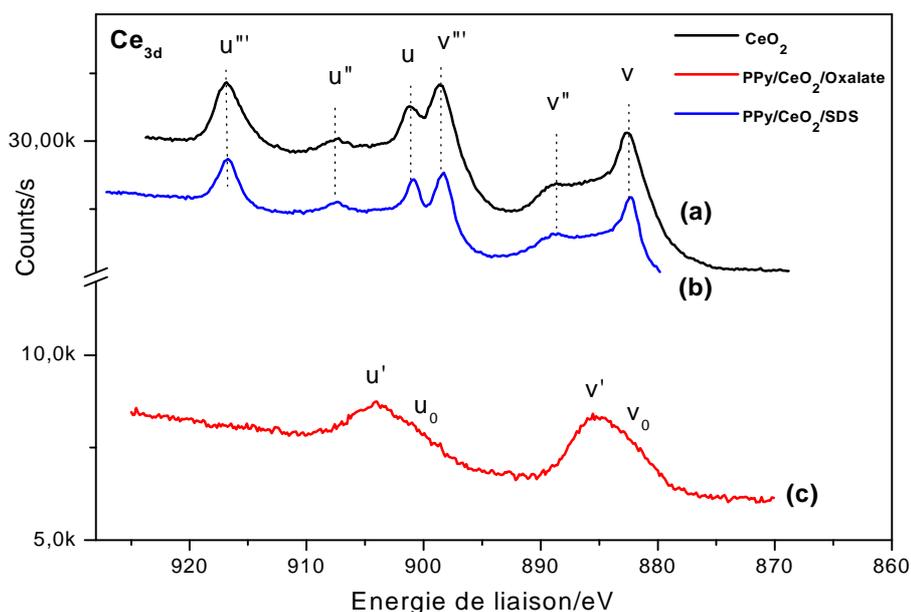
**Figure V-22 :** Signal XPS du N<sub>1s</sub> pour les NPs de CeO<sub>2</sub> et les deux composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>/Oxalate et PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>/DS<sup>-</sup>

Le signal N<sub>1s</sub> associé à l'azote du noyau pyrrolique (figure V-22) est situé aux environs de 400 eV pour les deux composites. Ce pic comprend selon plusieurs auteurs [49,52-54] la contribution de trois espèces d'azote : azote de type imine (=N-), azote type amine (-NH-) et un azote portant une charge positive (N<sup>δ+</sup>). Il est plus intense pour le composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>/oxalate, ce qui peut être dû à un taux élevé de pyrrole dans ce composite. Rappelons que nous avons fait ce constat sur les clichés MET où l'épaisseur et la quantité de pyrrole sont plus importantes pour ce composite.

D'autre part, on remarque que ce même signal est moins intense, mais aussi un peu plus large pour le composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>/DS<sup>-</sup>.

❖ Ce<sub>3d</sub>

L'examen des spectres (a) et (b) (figure V-23) montre une nette similitude (6 pics) entre le signal Ce<sub>3d</sub> des NPs composites cœur/coquille synthétisées en milieu SDS et les NPs de CeO<sub>2</sub> pur, ce qui indique d'ores et déjà que le cérium du composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>/SDS se trouve dans le même degré d'oxydation, i.e. Ce<sup>4+</sup>.



**Figure V-23** : Signal XPS du  $Ce_{3d}$  pour les NPs de  $CeO_2$  et les deux composites PPy/NPs de  $CeO_2$ /oxalate et PPy/NPs de  $CeO_2$ /DS<sup>-</sup>

L'allure du spectre est complètement différente pour le composite PPy/NPs de  $CeO_2$ /oxalate. On note en effet l'apparition de deux pics assez larges, ce qui révèle que le cérium se présente sous un autre degré d'oxydation (autre forme), certainement  $Ce^{3+}$ , puisqu'il s'agit du deuxième degré d'oxydation le plus stable pour le cérium, comme cela a été rapporté dans la littérature [48,55]

Les spectres (a) et (b) montrent les signaux  $Ce3d_{3/2,5/2}$ . Ces spectres sont composés de 2 multiplets (v et u) qui correspondent au dédoublement spin-orbitale  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$ , en accord avec les travaux rapportés [48, 55-59]. Nous pouvons identifier six pics. Les pics ayant les énergies de liaison les plus élevées ( $u'''$  et  $v'''$ ), localisés à 916,2 et 898,3 eV respectivement, sont associés à l'état final  $Ce\ 3d^9\ 4f^0$  et  $O\ 2p^6$ . Le pic satellite  $u'''$  du  $Ce\ 3d_{3/2}$  constitue l'empreinte caractéristique du cérium tétravalent ( $Ce^{4+}$ ).

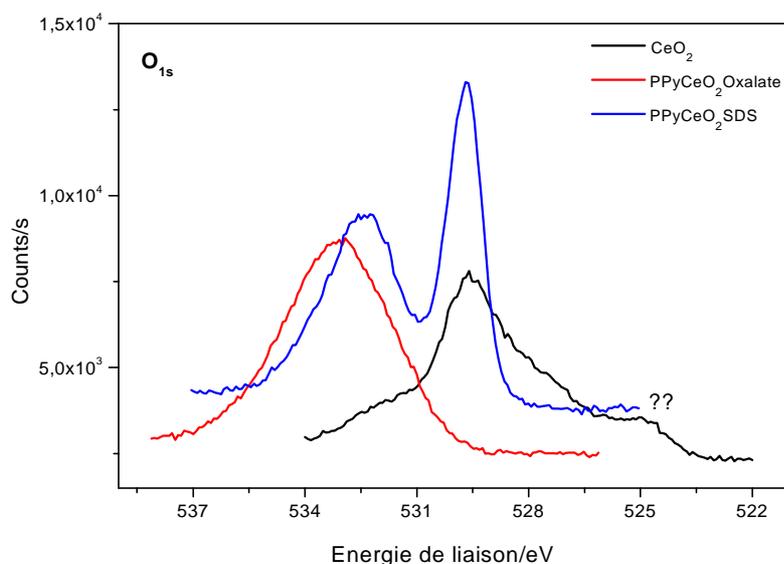
Les pics de faibles énergies de liaison u, v,  $u''$  et  $v''$  situés respectivement à 901,3, 882,7, 907,3 et 888,5 eV correspondent aux états finaux  $Ce\ 3d^9\ 4f^2$  et  $O\ 2p^4$  et  $Ce\ 3d^9\ 4f^1\ O\ 2p^5$ . Plusieurs auteurs [60, 61] rapportent que ces pics satellites sont apparemment plutôt dus à un gain d'énergie (shake-down) qu'à une perte d'énergie (shake-up).

Le spectre (c) est exempt de la composante  $u'''$  dont l'énergie est la plus élevée (autour de 916,3eV) et caractéristique du  $Ce^{4+}$ . Les pics du signal enregistré sont larges. Selon plusieurs auteurs [48,55], cette allure est associée à  $Ce^{3+}$ , et ces pics se composent de deux multiplets ( $v$  et  $u$ ) correspondants aux dédoublements spin-orbitale  $3d_{5/2,3/2}$  des électrons du cœur. Nous aurons au total quatre composantes ( $u_0$ ,  $v_0$ ,  $u'$  et  $v'$ ). Les pics d'énergies de liaison les plus élevées, localisés respectivement à 904,3 et 885,2 eV, décrivent l'état  $Ce3d^9 4f^1 O2p^6$ , tandis que les pics  $u_0$  et  $v_0$  de faibles énergies, situés respectivement à 899,1 et 880,9 eV, correspondent aux états  $Ce3d^9 4f^2 O2p^5$ .

Il est intéressant de signaler que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en analyse UV-vis, où nous avons constaté que le pic d'absorption de  $CeO_2$  n'a pas été modifié dans le cas du composite synthétisé dans le milieu SDS, tandis que dans le milieu oxalate, nous avons enregistré le déplacement de ce pic et l'apparition d'un épaulement prononcé, témoin de la présence d'une nouvelle espèce.

#### ❖ O<sub>1s</sub>

Enfin, le signal  $O_{1s}$  de l'oxygène obtenu pour les trois poudres (voir figure V-24) manifeste une légère différence au niveau de la forme et des énergies de liaison.



**Figure V-24** : Signal XPS de  $O_{1s}$  pour les NPs de  $CeO_2$  et les deux composites  $PPy/NPs$  de  $CeO_2/Oxalate$  et  $PPy/NPs$  de  $CeO_2/DS$

En effet, le signal de  $\text{CeO}_2$  pur présente un pic intense à 529,6 eV. Ce pic est attribué à l'oxygène de composition de l'oxyde (Ce-O). A côté de ce pic, nous enregistrons, à une énergie un peu plus élevée, un autre pic de faible intensité. Selon certains auteurs [62-64], ce pic situé à des énergies plus élevées est attribué à une forme hydratée (Ce-OH) ou à des traces de (Ce- $\text{H}_2\text{O}$ ) existant à la surface de l'oxyde (le pic situé à 524 eV n'a pas pu être attribué (car peut être dû à une impureté ou à un problème de ligne de base)).

Le signal  $\text{O}_{1s}$  de l'oxygène du composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2/\text{SDS}$  est constitué de deux pics : le premier pic est intense, et il est repéré à la même énergie de liaison que celui de l'oxygène du  $\text{CeO}_2$  pur (529,6 eV). Ce pic correspond à l'oxygène de composition de l'oxyde (Ce-O). Le second pic est centré aux environs de 532,4 eV. Ce pic large peut traduire un recouvrement du signal de plusieurs espèces à base d'oxygène, à savoir celui du groupement sulfate (S=O et S-O) et la liaison C-O-S de l'anion dopant  $\text{DS}^-$  [65,66].

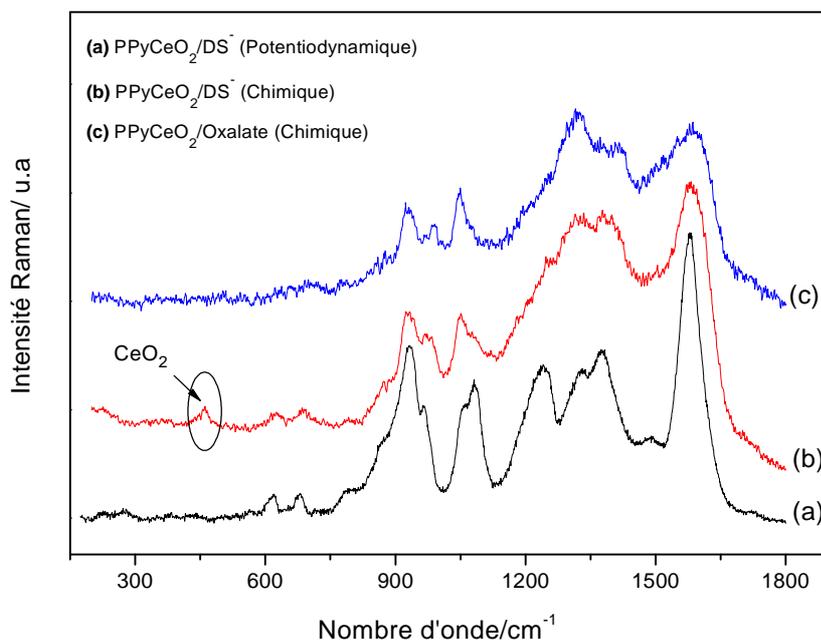
Le signal  $\text{O}_{1s}$  de l'oxygène du composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2/\text{oxalate}$  est formé d'un pic assez large et situé à une énergie de liaison plus élevée. Ce pic, vu sa largeur, est constitué de la contribution de plusieurs espèces d'oxygène, principalement une forme d'oxygène hydraté, Ce-OH, et aussi l'oxygène du groupement carbonyle de l'anion dopant oxalate [67].

L'existence d'un pic d'oxygène hydraté (O-H) peut être justifiée par la présence d'hydroxyde de cérium (III), comme cela a été mentionné dans la partie UV-Vis.

### ***V.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman***

Nous avons caractérisé les deux composites synthétisés dans les milieux SDS et oxalate. À titre comparatif, nous avons introduit le spectre du composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$  synthétisé par voie électrochimique dans le milieu SDS.

La figure V-25 illustre les spectres enregistrés. Les spectres Raman obtenus pour les matériaux composites PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$  synthétisés par voie chimique et électrochimique dans les milieux SDS et oxalate montrent une large ressemblance. Les différentes bandes de vibration repérées à 1585, 1402, 1325, 1240, 1045, 975 et 925  $\text{cm}^{-1}$  mettent en évidence une structure de polypyrrole dans son état oxydé, où coexistent en pseudo-équilibre une forme polaronique et bipolaronique, selon Santos [68] et Furukawa [69].



**Figure V-25 :** Spectres Raman des matériaux composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisés par voie chimique et électrochimique dans un milieu SDS et oxalate.

Le tableau V-1 suivant résume les différentes bandes de vibrations et leurs attributions

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
925	Vibration de déformation du cycle
975, 1045	Vibration d'élongation et déformation des C-H du plan
1240, 1325	Vibration des liaisons C-H et N-H du plan
1402	Vibration de déformation des liaisons C-N
1585	Vibration d'élongation des liaisons C=C et C-C inter cycles

**Tableau V-1 :** Principales vibrations Raman des composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> élaborés par voie chimique ou électrochimique et leurs attributions

En plus des différentes bandes de vibration du polypyrrole, nous signalons l'apparition d'un pic à 460 cm<sup>-1</sup> sur le spectre (b) correspondant au composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>/DS<sup>-</sup>. Ce pic est caractéristique de la présence de CeO<sub>2</sub>.

La présence de ce pic sur le spectre (b) et pas sur les autres spectres démontre que la couche de PPy qui enveloppe l'oxyde de cérium est très fine. Ceci rejoint bien nos constatations établies concernant les images MET et MEB pour ce composite.

### ***Conclusion :***

Compte tenu des résultats obtenus avec l'ensemble des différentes techniques d'investigation, nous pouvons conclure que le mécanisme de la polymérisation chimique du pyrrole en présence de nanoparticules d'oxyde de cérium dépend du milieu réactionnel (nature de l'anion dopant, pH...)

- La cinétique de la polymérisation est fortement influencée par le pH du milieu. En milieu acide, l'hydrolyse de l'oxyde favorise la production de  $Ce^{4+}$ , qui à son tour se réduit au profit d'une augmentation de la vitesse d'oxydation du pyrrole. Dans un milieu contenant un tensioactif, la cinétique est plutôt lente. La réaction s'effectue sans dissolution de l'oxyde (sans changement de degré d'oxydation du Ce). La couche d'adsorption formée constitue une couche intercalaire entre l'oxyde et le monomère, ce qui favorise le développement de la structure cœur/coquille mise en évidence par MET et Raman.
- Les résultats de l'analyse XPS corroborent aussi bien nos observations UV-vis que les clichés MET. En effet, nous retrouvons bien le signal Ce3d associé à un cérium trivalent ( $Ce^{3+}$ ) pour le composite synthétisé dans le milieu oxalate, tandis que le cérium conserve sa tétravalence ( $Ce^{4+}$ ) pour le composite produit en milieu SDS.

**Références**

- [1] M.J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* 86 (1982) 587
- [2] K.J. Mysels, *Langmuir* 2 (1986) 423
- [3] P.M. Karlsson, M.W. Anderson, A.E.C. Palmqvist, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1103
- [4] C.M. Persson, P.M. Claesson, K. Lunkenheimer, *J. Colloid Interface Sci.* 251 (2002) 182
- [5] X. Gao, J. Chorover, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 167
- [6] N. Péron, R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 389
- [7] P. Pirzadeh, A.A. Moosavi-Movahedi, B. Hemmateenejad, F. Ahmad, M. Shamsipur, A.A. Saboury, *Colloid Surf. B: Biointerf* 52 (2006) 31
- [8] C.L. Lee, Y.C. Ju, P.T. Chou, Y.C. Huang, L.C. Kuo, J.C. Oung, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 453
- [9] E.A. Bazzaoui, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze, *Synth. Met.* 83 (1996) 159
- [10] Z. Jing, S. Wu, S.O. Zhang, W. Huang, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2057
- [11] N.T.L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1747
- [12] N.M. Van Os, J.R. Haak, L.A.M. Rupert, *Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Chap I.1, Ed Elsevier, p.41, 1993*
- [13] B. Cabane, R. Duplessix, T. Zemb, *J. Phys.* 46 (1985) 2161
- [14] R. Chaudhuri, J. Guharay, P.K. Sengupta, *J. Photochem. Photobiol., A.* 101 (1996) 241
- [15] G. Duplatre, M.F. Ferreira Marques, M. Dagarca Miguel, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16608
- [16] P. Patsalas, S. Logothetidis, C. Metaxa, *Appl. Phys. Lett* 81 (2002) 466
- [17] X. Li, J. Li, D. Huo, Z. Xiu, and X. Sun, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1806
- [18] A.H. Morhed, M.E. Moussa, S.M. Bedair, R. Leonard, S.X. Liu, N.A. El Masry, *Appl Phys Lett* 75 (1997) 2389
- [19] S. Gnanam, V. Rajendran, *J Sol-Gel Sci Technol* 58 (2011) 62
- [20] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 423

- [21] X. Wang, Y. Ma, A. Sugunan, J. Qin, M. S. Toprak, B. Zhu, M. Muhammed, *J Nanopart Res* 13 (2011) 5879
- [22] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318
- [23] S. Tsunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3654
- [24] H.I. Chen, H.Y. Chang, *Ceram. Int* 31 (2005) 795
- [25] S. Sathyamurthy, K.J. Leonard, R.T. Dabestani and M.P. Paranthaman, *Nanotechnology* 16 (2005) 1960
- [26] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, *Mater. Res. Bull.* 28 (1993) 1303
- [27] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, *Chem Mater* 9 (1997) 2197
- [28] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Kolytyn, A. Gedanken *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 78
- [29] D.E. Zhang, X.J. Zhang, X.M. Ni, J.M. Song, H.G. Zheng, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 468
- [30] H. Xiao, Z. Ai, and L. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 16625
- [31] A. Angeli, *Gazz. Chim. Ital.* 46 (1916) 279
- [32] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, J. F. Fauvarque, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2992
- [33] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 441
- [34] W. Chen, X. Li, Gi Xue, Z. Wang, W. Zou, *Applied Surf. Sci.* 218 (2003) 215
- [35] M.V. Murugendrappa, Ameena Parveen, M.V.N. Ambika Prasad, *Mater. Sci. Eng., A* 459 (2007) 371
- [36] A. Galembeck, O. L. Alves, *Synth. Met.* 84 (1997) 151
- [37] A. Galembeck, O. L. Alves, *Synth. Met.* 102 (1999) 1238
- [38] D.E. Tallman, K.L. Levine, C. Siriprom, V.G. Gelling, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5452
- [39] R. Gangopadhyay, A. De, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 1985
- [40] X. Lua, H. Maa, D. Chao, W. Zhanga, Y. Weib, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2609.
- [41] M.D. Butterworth, R. Corradi, J. Johal, S.F. Lascelles, S. Maeda, S. Armes, *J. Colloid Interface Sci.* 174 (1995) 510

- [42] M. Sharifirad, A. Omrani, A.A. Rostami, M. Khoshroo, *J. Electroanal. Chem.* 645 (2010) 149
- [43] J. Chen, C.O. Too, G.G. Wallace, G.F. Swiegers, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 691
- [44] Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 495
- [45] A.M.P. Hussain, D. Saikia, F. Singh, D.K. Avasthi, A. Kumar, *Nucl. Instr. Methods. Phys. Res., Sect B* 240 (2005) 834
- [46] E.C. Venancio, N.C. Filho, C.J.L. Constantino, L.M. Neto, L.H.C. Mattoso, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (1) (2005) 24
- [48] F.Y. Chuang, S.M. Yang, *J. Colloid Interface Sci* 320 (2008) 194
- [49] M. Bazzaoui, J.I. Martins, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, M.C. Nunes, L. Martins, *Thin Solid Films* 485 (2005) 155
- [50] C.A. Ferreira, S. Aeiyaach, M. Delamar, P.C. Lacaze, *J. Electroanal.Chem.* 284 (1990) 351
- [51] S. Aeiyaach, B. Zaid, P.C. Lacaze, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2889
- [52] M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, *Synth. Met.* 130 (2002) 73
- [53] X.R. Salameck, R. Erlandson, J. Prejza, J. Lundström, O. Inganäs, *Synth. Metals* 5 (1983) 125
- [54] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Adv. Polym. Sci.* 106 (1993) 135
- [55] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 264
- [56] W. Xiao, Q. Guo, E.G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 527
- [57] D.G. Cheng, M. Chong, F. Chen, X. Zhan, *Catal. Lett.* 120 (2008) 82
- [58] J.P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci* 161 (2000) 301
- [59] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *Surf. Sci* 457 (2000) L437
- [60] P. Burroughs, A. Hamnett, AF. Orchard, G. Thornton. *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* 17 (1976) 1686
- [61] A. Kotani, T. Jo, JC. Parlebas. *Adv. Phys.* 37 (1988) 37
- [62] A. Foelske, O. Barbieri, M. Hahn, R. Kötz, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (6) (2006) A268
- [63] I.M. Baghmi, S.B. Lyon, B. Ding, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 194
- [64] N. Mora, E. Cano, J.L. Polo, J.M. Puente, J.M. Bastidas, *Corros. Sci.* 46 (2004)

563

- [65] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, P. Toulhoat, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 150 (2006) 21
- [66] M. Schindler, F.C. Hawthorne, M.S. Freund, P.C. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73 (2009) 2488
- [67] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G.M. Mailenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Perkin-Elmer (1979)
- [68] M.J.L. Santos, A.G. Brolo, E.M. Girotto, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 329
- [69] Y. Furukawa, S.Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met* 24 (1988) 329

---

*CHAPITRE VI*

*APPLICATION: PROTECTION DU FER  
CONTRE LA CORROSION*

---

### ***Introduction***

La corrosion est la dégradation induite par des interactions physico-chimiques survenues à la surface d'un matériau suite à son contact avec le milieu environnant. Les métaux oxydables tel que le fer, le zinc, l'aluminium, ainsi que leurs différents alliages utilisés dans un vaste domaine d'applications industrielles et technologiques, forment ensemble la classe la plus vulnérable et la plus exposée aux problèmes de corrosion, c'est pourquoi des efforts considérables ont été déployés afin de réduire les dégâts économiques et écologiques liés à cette dégradation.

Parmi les techniques utilisées dans la lutte contre la corrosion, les revêtements organiques et inorganiques constituent le procédé conventionnel le plus répandu, en plus d'être moins coûteux et surtout ils présentent une efficacité très appréciable avec un bon rapport qualité/prix.

En général, une bonne protection contre la corrosion requiert un revêtement très adhérent à la surface du substrat métallique [1,2]. Malheureusement, l'adhésion interfaciale entre un revêtement et une surface métallique non traitée est habituellement médiocre en raison de la dissimilitude de leurs structures physiques et chimiques. En conséquence, diverses méthodes ont été développées pour améliorer l'adhésion interfaciale. Les couches de conversion réalisées sur ces surfaces dans des bains à base de chrome et de phosphates [3,4] ont été une méthode commune largement adoptée pendant très longtemps. Néanmoins, l'utilisation de tels produits a été prohibée par les lois de protection de l'environnement en raison de leur forte toxicité. La recherche d'un procédé capable de rivaliser avec ceux de chromatisation et de phosphatation devient désormais un challenge pour de nombreux groupes de chercheurs de par le monde.

La découverte des polymères conducteurs électroniques (PCEs), en particulier le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI) et le polythiophène (PTh), et la mise en évidence de leurs diverses propriétés ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, notamment ceux consacrés à l'application des films de PCE contre la corrosion. L'électrodépôt ou le greffage direct de couches de polymères conducteurs sur des substrats métalliques, constitue une approche réelle et surtout une réelle alternative aux couches de conversion à base de chrome et de phosphate.

L'ensemble des résultats rapportés dans la littérature semble être très prometteur et continue de susciter actuellement davantage de recherches en vue de réduire les dommages matériels dus à la corrosion et pourquoi pas trouver une solution radicale à ce problème.

Il a été démontré dans plusieurs travaux que les polymères conducteurs exercent un mécanisme de protection galvanique anodique de manière à maintenir le substrat métallique dans son état passif. Le potentiel du système métal/polymère est ainsi porté à des valeurs plus nobles. Un tel mécanisme implique que plus l'état conducteur (dopé) du polymère est conservé, plus l'effet barrière vis-à-vis d'anions agressifs est élevé, et plus importante est la durée de protection contre la corrosion [5,6]. Par conséquent, tout procédé visant à maintenir le polymère dans son état conducteur aura un effet bénéfique sur la prolongation de la durée de la protection.

L'incorporation de microparticules ou nanoparticules d'oxydes métalliques à pouvoir oxydant modéré peut bien assurer le rôle du maintien de l'état oxydant (conducteur) de la matrice polymérique. Les oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont autant de candidats rapportés dans la littérature [5,7-12] et qui ont démontré un apport positif dans l'amélioration de l'efficacité de la protection par le film composite PCE/oxyde obtenu.

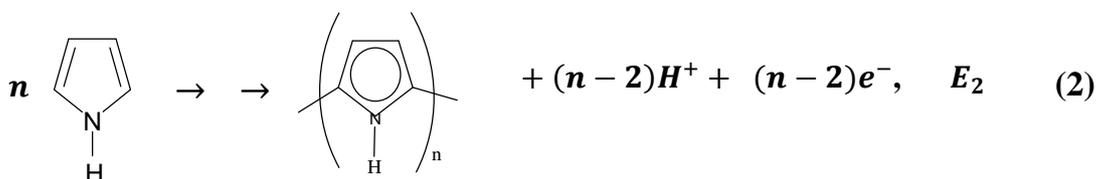
C'est dans cette optique que s'inscrit cette partie dédiée à l'incorporation des NPs d'oxyde de cérium dans une matrice de polypyrrole en vue d'une application à la protection contre la corrosion du fer. Pour rappel, le composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$  synthétisé par voie électrochimique et son application comme revêtement protecteur n'a pas été abordé dans la littérature jusqu'ici.

Le choix du composite PPy/NPs de  $\text{CeO}_2$  comme revêtement contre la corrosion du fer n'était pas fortuit étant donné que l'effet positif qu'apporte l'oxyde de cérium ou le polypyrrole, pris séparément, a été démontré auparavant. Une partie de l'étude bibliographique du Chapitre I a été consacrée à cet effet.

Ainsi, nous avons rassemblé les deux constituants 'polypyrrole' et 'oxyde de cérium' dans un seul composite afin de conjuguer et d'associer leurs effets respectifs. Le pouvoir protecteur du revêtement composite obtenu a été testé sur un substrat de fer dans un milieu aqueux corrosif contenant NaCl (3 % en masse) afin de produire une eau de mer artificielle ultra-simplifiée.

### VI.1. Electrodeposition du Polypyrrole sur un substrat oxydable : Cas du fer

Si l'électrodeposition du polypyrrole sur les métaux nobles tels que le platine, l'or ou les matériaux inertes comme le carbone vitreux et l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) se déroule à des potentiels compris entre 0,2 et 0,3 V/ESS sans difficulté aucune [13-15], il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de substrats de métaux oxydables tel que le fer, le zinc, l'aluminium ou le cuivre. En effet, nous nous retrouvons face à une compétition entre deux réactions compétitives, correspondant l'une à l'oxydation (suivie éventuellement d'une dissolution) du métal et l'autre à l'oxydation du monomère. Ces deux réactions s'écrivent :



Dans la majeure partie des cas, les métaux de transition présentent des potentiels d'oxydation ( $E_1$ ) très inférieurs à celui de l'oxydation du monomère ( $E_2$ ). Par conséquent, il devient difficile, voire impossible, de déposer le polymère puisque la dissolution du métal intervient bien avant que le potentiel d'oxydation du monomère ne soit atteint. Les films formés dans ces conditions sont souvent très poreux et non adhérents.

Afin de remédier à cette difficulté, il a fallu agir, soit sur la surface du métal, soit sur le milieu électrolytique. En effet, plusieurs auteurs proposent un prétraitement chimique ou électrochimique de la surface, de manière à créer des couches de conversion, permettant d'inhiber la réaction de dissolution du métal, sans empêcher la croissance du polymère. D'autres auteurs préconisent de faire un choix judicieux du milieu électrolytique. Celui-ci doit contenir un anion, qui en réagissant avec le cation métallique, forme une couche de sel insoluble (couche d'accroche), qui s'oxyde ultérieurement en couche passive d'oxyde. Ainsi, nous nous retrouvons dans la zone de passivité du métal, et l'électropolymérisation peut avoir lieu avec moins de difficultés.

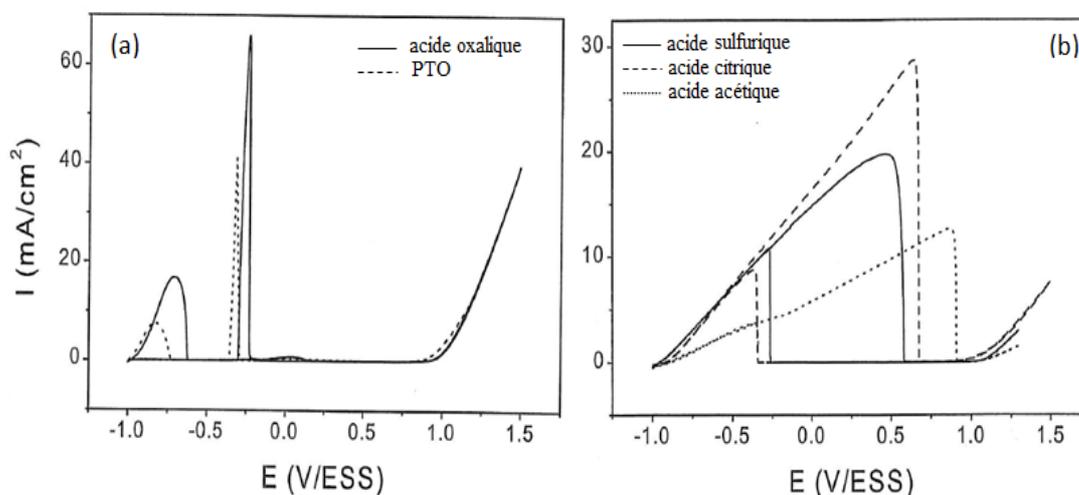
Dans ce contexte, de nombreux milieux, parmi lesquels nous pouvons citer les nitrates, phosphates, molybdates, sulfates, oxalates, salicylates, malates, tartrates, citrates, succinates, saccharinates et hétéro poly anions (HPA) [16-37], ont été utilisés dans l'électrosynthèse de films adhérents de PPy sur des métaux oxydables.

En effet, Ferreira *et al.*[16,38] ont démontré que des films homogènes et adhérents sont formés dans des milieux aqueux contenant différents électrolytes support tels que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et  $\text{KNO}_3$  sur un acier prétraité dans  $\text{HNO}_3$  (10 %) ou sur du zinc prétraité avec du  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,2 M). Beck *et al.* [22,23] ont étudié le processus d'électropolymérisation du Py sur fer en milieu acide oxalique. Ces mêmes auteurs ont conclu qu'un prétraitement par dépôt d'une couche de  $\text{MnO}_2$  augmente considérablement l'adhérence du film.

Dans un milieu malate et tartrate de sodium, les auteurs [39,40] ont observé un large domaine de passivation dû à la formation de couches de malate ou tartrate de fer. Les films obtenus dans ces milieux ont un comportement et une morphologie semblables aux films préparés sur des métaux nobles (Pt, Au).

Parmi tous ces électrolytes, les oxalates ont été très largement employés [22-30]. En milieu oxalate acide, les cations issus de la dissolution du métal se combinent à l'anion oxalate pour former une couche insoluble d'oxalate métallique.

Hien *et al.* [41] ont testé différents milieux acides (sulfurique, acétique, citrique, oxalique) et le tétraoxalate de potassium. Ils ont démontré que le domaine de passivité le plus large est observé en milieu oxalate, ce qui permet d'effectuer aisément l'électrodépôt du PPy. En revanche, dans les autres milieux testés, une forte dissolution du fer (zone d'activité) a été relevée au voisinage du domaine de dépôt du PPy, comme le montre la figure VI.1 ci-dessous. L'électrodépôt à des potentiels très élevés pris dans la zone de passivation du fer dans ces derniers milieux aboutit à des films de PPy suroxydés et irréversiblement dégradés.



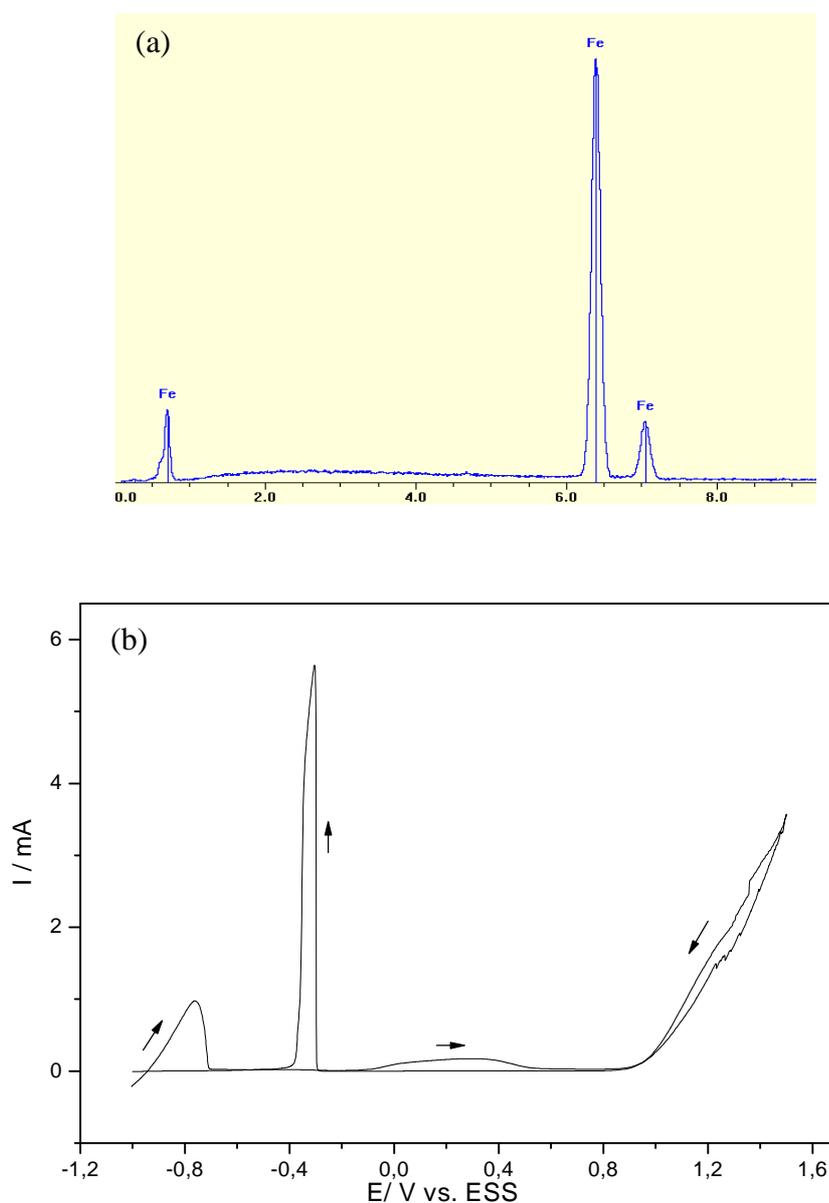
**Figure VI-1 :** Courbes de polarisation anodique du fer dans un milieu acide (a) oxalique et tétra oxalate de potassium, (b) acide sulfurique, acétique et citrique [41]

Pour notre part, compte tenu des résultats favorables obtenus en milieu oxalate lors de l'électrodépôt du PPy sur le fer, et sur la base des résultats obtenus par Hien *et al.* [42], nous avons choisi d'utiliser le milieu oxalate (tétra oxalate de potassium) à 0,05 M (pH 1,8) dans la suite de notre travail.

## **VI.2. Comportement du fer dans un milieu tétra oxalate de potassium (PTO)**

### **VI.2.1. En absence du pyrrole**

Avant d'entamer l'étude portant sur l'électrodéposition du PPy sur le fer pur dans un milieu PTO, nous avons jugé nécessaire d'effectuer une caractérisation préalable du comportement du fer dans ce milieu. La caractérisation a été réalisée par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage (5mV/s) afin de garder un état quasi-stationnaire.



**Figure VI-2 :** (a) spectre EDX du fer utilisé et (b) sa courbe de polarisation dans une solution aqueuse de PTO (0,05 M). Vitesse de balayage :  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Le voltamogramme de la figure VI-2 illustre le comportement anodique attendu pour le fer dans un milieu acide : nous repérons d'abord le potentiel de dissolution du fer autour de -0.93 V/ESS. A partir de ce potentiel, le courant commence à augmenter ce qui caractérise le domaine actif. Le courant atteint une valeur maximale correspondant au potentiel dit de passivation, parfois appelé aussi potentiel de Flade. Autrement dit, le fer commence à passer de l'état actif à l'état passif. Le domaine de passivité s'étend de -0.65 V/ESS à + 1 V/ESS et

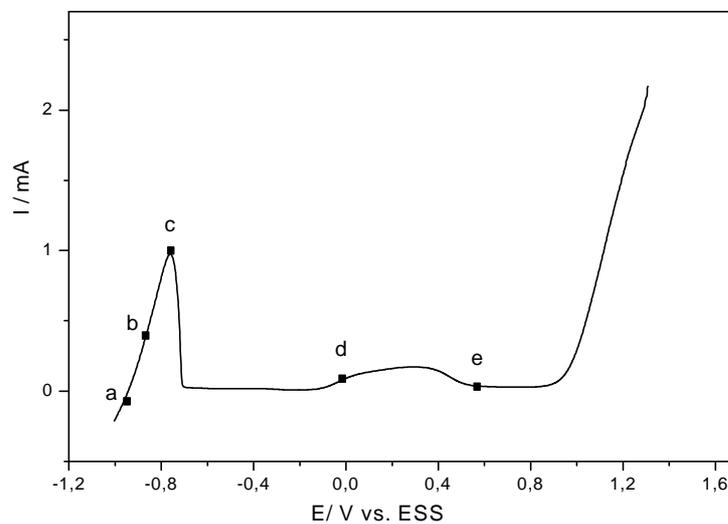
correspond, en fait, à un processus de précipitation-dissolution de l'oxalate et de l'oxyde de fer.

Au-delà de +1V/ESS, le courant augmente à nouveau, on est au potentiel de dépassivation : c'est la rupture de la couche passive déjà formée ce qui caractérise le domaine de transpassivité. En plus du processus de dissolution, nous avons constaté un dégagement de bulles de dioxygène associé à la réaction d'oxydation de l'eau.

Lors du balayage retour (cathodique), un pic intense et étroit apparaît autour de -0,3 V/ESS. Ce pic peut caractériser la dépassivation/repassivation du fer suite à la combinaison des cations fer (II) aux ions oxalates pour former un précipité d'oxalate de fer [41].

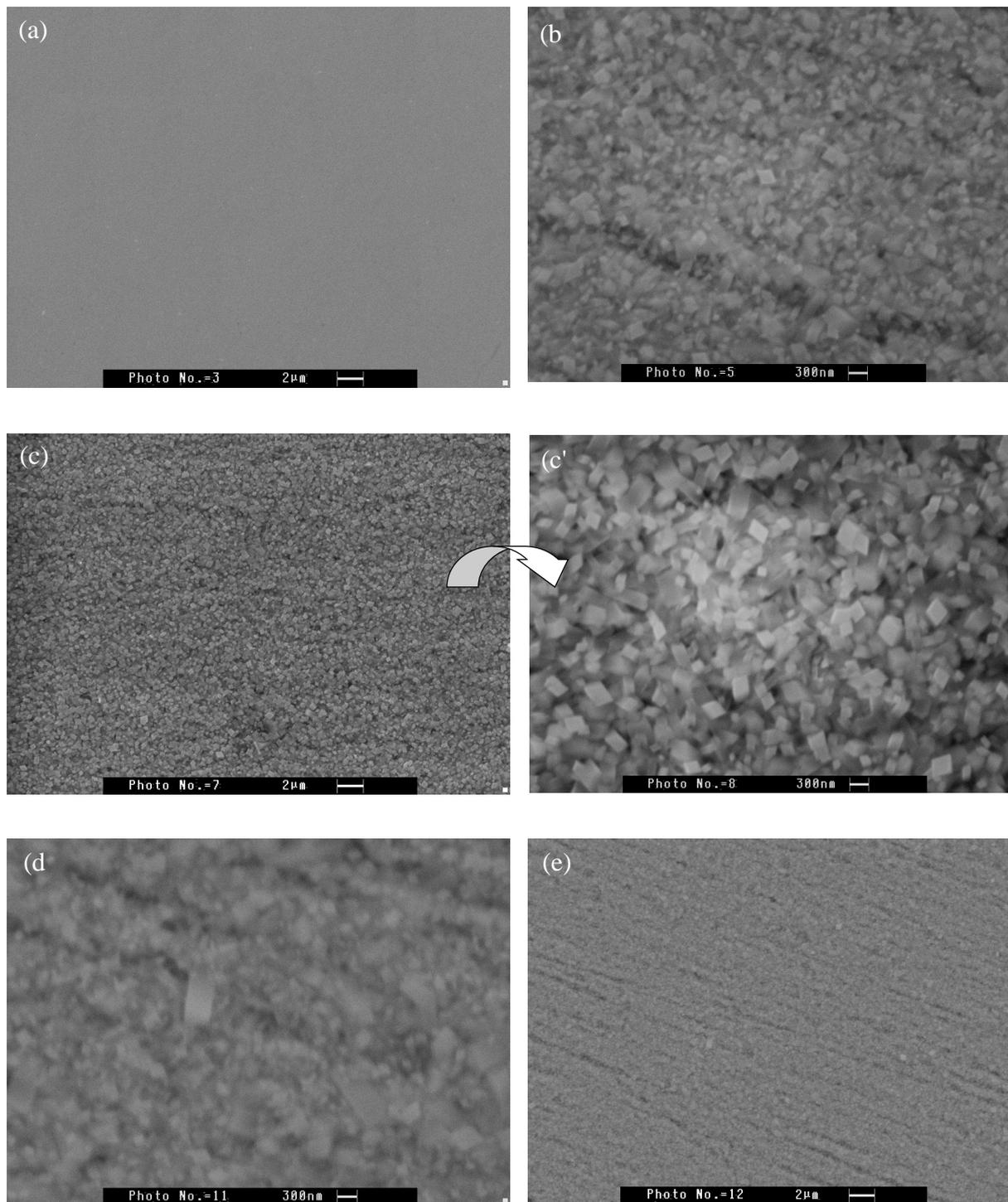
Afin de suivre l'évolution de la surface du fer au cours de cette polarisation anodique dans un milieu PTO à 0,05 M, nous avons effectué des observations MEB à différents potentiels pris sur la courbe de polarisation.

La figure suivante représente la courbe de polarisation anodique obtenue pour une électrode de fer.



**Figure VI-3 :** Comportement anodique du fer dans une solution aqueuse de PTO (0,05 M)

Les photos MEB prises sur une électrode de fer polarisée aux potentiels indiqués par les points a, b, c, d et e sur cette courbe sont représentées dans la figure VI-4.



*Figure VI-4 : Photos MEB correspondantes aux points a, b, c, d et e indiqués sur la courbe de polarisation de fer dans PTO 0.05M*

L'examen des différentes photos MEB révèle la transformation graduelle et progressive de la surface du fer. Au point (a), nous constatons une surface lisse, homogène d'un échantillon de fer bien poli. Au point (b), nous observons le début de précipitation de cristaux d'un sel insoluble sur la surface du substrat de fer. Sur la courbe de polarisation, ce point correspond à la dissolution anodique du fer selon la réaction suivante :



Comme le milieu électrolytique contient l'anion oxalate ( $C_2O_4^{2-}$ ), et en raison du faible produit de solubilité du sel formé à partir de l'oxalate et du cation fer (II) résultant de la dissolution, nous estimons que les cristaux précipités sont des oxalates de fer, selon la réaction suivante :



Au point (c), nous remarquons que la quasi-totalité de la surface est recouverte par cette couche de cristaux, ce qui bloque la surface et engendre une chute brutale du courant de dissolution sur la courbe de polarisation. L'analyse à fort grossissement (image (c')) met en évidence des cristaux de forme bien régulière et homogène. La caractérisation par diffraction de rayons X réalisée sur ces cristaux confirme qu'il s'agit bien d'oxalate ferreux cristallisant dans une structure orthorhombique. L'analyse par spectroscopie Raman a permis l'identification des différentes bandes de vibrations associées à l'oxalate ferreux [42].

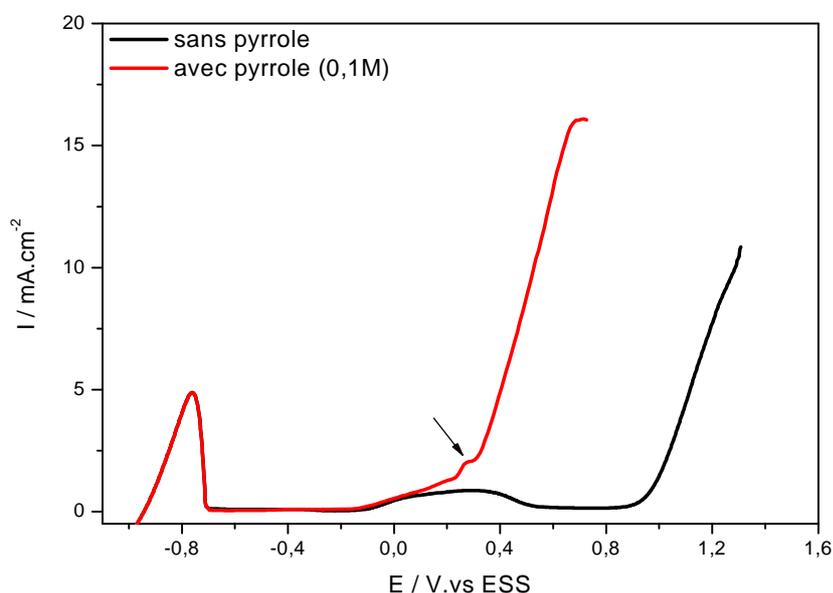
Au point (d), les cristaux d'oxalate de fer commencent à disparaître progressivement au profit de la formation d'une couche peu conductrice et de structure morphologique différente. Un faible courant est enregistré au potentiel 0 V/ESS correspondant au point (d) ; il caractérise la transformation de l'oxalate de fer en oxyde de fer qui accompagne la réaction d'oxydation du  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ .

Au point (e), nous constatons que pratiquement toute la couche de cristaux d'oxalate de fer s'est transformée en une fine couche amorphe d'oxyde de fer qui constitue la couche passive proprement dite.

L'analyse Raman effectuée sur cette couche démontre la disparition de toutes les bandes caractéristiques de l'oxalate de fer. Une seule bande autour de  $670\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [44,45], est observée.

### VI.2.2. En présence du pyrrole

Dans une seconde étape, nous avons introduit le monomère pyrrole à une concentration de  $0.1\text{M}$  et nous avons effectué une polarisation anodique dans PTO  $0.05\text{M}$  dans les mêmes conditions que précédemment. La courbe obtenue est représentée dans la figure suivante :



**Figure VI-5 :** Comportement anodique du fer dans une solution aqueuse de PTO ( $0,05\text{ M}$ ) en présence et en absence de pyrrole à  $0,1\text{ M}$

Nous constatons que les courbes de polarisation du fer en absence et en présence du monomère pyrrole se confondent dans un domaine de potentiel compris entre  $-0,93\text{ V/ESS}$  et  $0,2\text{ V/ESS}$ . Un point correspondant au potentiel de dissolution du fer et une zone d'activité suivie du domaine de passivité peuvent être observés. Au-delà de  $0,2\text{ V/ESS}$ , nous avons noté une augmentation de courant qui indique le début de l'électropolymérisation (oxydation) du pyrrole, ce qui est tout à fait confirmé par le dépôt d'une couche noire sur l'électrode de fer.

Nous avons aussi relevé l'apparition d'un domaine étroit (palier indiqué par une flèche) où le courant reste constant, probablement dû à une concentration limite du monomère au voisinage immédiat de l'interface métal/solution.

Par ailleurs, nous signalons une forte augmentation du courant pour des potentiels supérieurs à 0,4 V/ESS. Cette augmentation est associée, comme nous l'avons noté plus haut, à la réaction d'oxydation de l'eau, accompagnée d'un dégagement d'oxygène à la surface du film. La réaction d'oxydation de l'eau sur un film de polypyrrole a lieu à des potentiels beaucoup moins électropositifs que ceux enregistrés sur le fer. Notons que ceci était prévisible vu que le polypyrrole est connu pour être un catalyseur de cette réaction.

En somme, la courbe de polarisation indique que le potentiel d'électropolymérisation du pyrrole et celui de l'oxydation de l'eau sont proches. Par conséquent, il devient important et impératif d'opérer à un potentiel bien choisi de manière à permettre l'oxydation du pyrrole sans l'oxydation de l'eau afin de produire des films adhérents, exempts de défauts et destinés pour une application comme revêtement anti corrosion.

### ***VI.3. Synthèse et caractérisation de films de polypyrrole sur fer dans une solution aqueuse de tétraoxalate de potassium (PTO)***

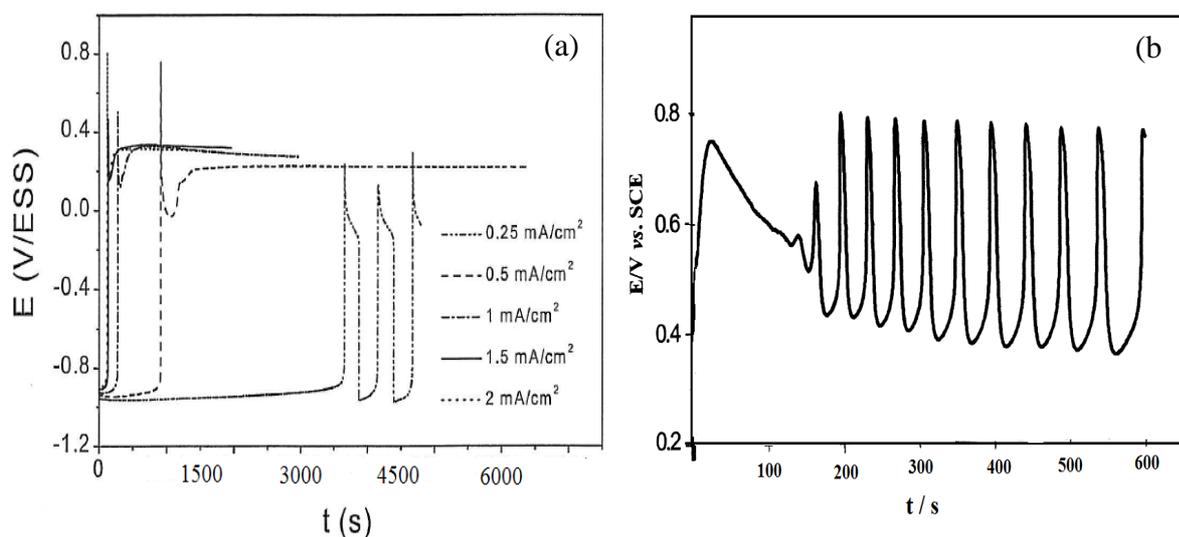
La synthèse de films de polypyrrole peut avoir lieu en mode potentiostatique ou galvanostatique. Ces deux modes présentent l'avantage d'un bon rendement et le contrôle du déroulement du processus d'électrodépôt. Le mode potentiodynamique constitue un troisième mode d'électrosynthèse peu utilisé sur ce type de métaux oxydables en raison de son faible rendement et des diverses réactions parasites qui risquent d'être mises en jeu au cours du balayage de potentiel et qui compliquent la lecture du voltampérogramme obtenu.

#### ***VI.3.1. Synthèse en mode galvanostatique***

Le principe est d'imposer un courant et de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. Théoriquement, différentes valeurs de densités de courant peuvent être imposées afin de déposer des couches de polypyrrole sur un substrat de fer. Néanmoins, certains auteurs signalent la présence d'un seuil de densité de courant qui permet d'atteindre le potentiel suffisant pour déclencher l'électropolymérisation.

En effet, Nguyen Thi Le *et al.* [41] ont montré, par exemple, qu'une densité de courant de  $0,25 \text{ mA/cm}^2$  était insuffisante pour mener cette réaction. Ceci s'est traduit par des oscillations entre le potentiel de dissolution du fer et celui de l'électropolymérisation du pyrrole comme le montre la figure VI-6a. Un comportement identique a été rapporté dans la littérature [46] dans le cas d'une électrode de fer polarisée dans un milieu acétonitrile en présence de l'hexafluorophosphate de tétrabutyl-ammonium  $[\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6]$  et du pyrrole. Ces auteurs ont expliqué ce phénomène par le fait que le film de PPy jouait le rôle d'une membrane qui contrôle la diffusion des ions  $\text{Fe}^{3+}$  vers le milieu électrolytique. La rupture périodique de cette membrane due à un excès de ces ions accumulés à l'interface polymère/électrode correspond à un largage d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui apporterait un effet catalytique supplémentaire pour l'électropolymérisation du pyrrole et par conséquent aux oscillations observées.

De son côté, Bazzaoui [47] a constaté ces mêmes oscillations de potentiel en imposant une faible densité de courant de  $0,3 \text{ mA/cm}^2$ . Dans son cas, le dépôt a été effectué sur du zinc traité par  $\text{Na}_2\text{S}$  dans un milieu ( $\text{CH}_3\text{CN} + \text{N}(\text{Et})_4\text{Tos} + \text{pyrrole}$ ). Le potentiel oscillait entre  $0,4 \text{ V}$  (oxydation de l'électrode de zinc) et  $0,8 \text{ V/ECS}$  (oxydation du pyrrole) (fig. VI-6b).

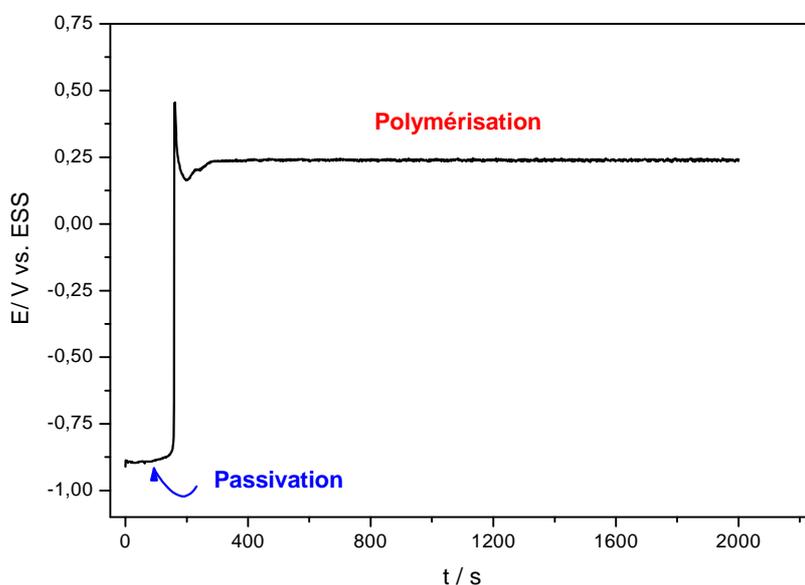


**Figure VI-6 :** Courbes chronopotentiométriques obtenues lors de l'électrodépôt de polypyrrole : (a) à différentes valeurs de densité de courant sur fer, (b) à  $0,3 \text{ mA/cm}^2$  sur zinc

Dans notre cas, nous avons synthétisé quelques films en imposant une densité de courant de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cette valeur a été optimisée dans le travail de Hien [42], et semble aboutir à des

films de très bonne qualité (conductivité, adhérence, aspect morphologique), en plus des bons résultats obtenus en termes de protection contre la corrosion. Nous tenons à signaler par ailleurs qu'avec ce mode de synthèse, il peut y avoir la réaction d'oxydation de l'eau. Par conséquent, il importe de faire tourner l'électrode de travail à une vitesse de rotation bien définie afin de dissiper les bulles formées sur la surface du film.

La figure VI-7 présente le chronopotentiogramme obtenu pour une synthèse galvanostatique à une densité de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  d'un film de PPy sur fer dans un milieu contenant du PTO à  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  et du pyrrole à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La charge du dépôt a été fixée à  $2 \text{ C.cm}^{-2}$ .



**Figure VI-7 :** Courbe de synthèse galvanostatique de films de PPy sur fer à une densité de  $1 \text{ mA/cm}^2$ .  $[\text{Pyr}] 0,1 \text{ M}$ ,  $[\text{PTO}] 0,05 \text{ M}$ . Charge coulombienne :  $2 \text{ C/cm}^2$

Cette courbe met en évidence que l'électropolymérisation du Py sur fer en mode galvanostatique est caractérisée par deux étapes distinctes : dans la première étape, nous enregistrons un potentiel négatif attribuée à la dissolution active du fer [22,23,48]. Par ailleurs, nous constatons une légère augmentation du potentiel due au fait que dans le domaine d'activité, le système est instable en raison d'une précipitation continue, ce qui réduit la dissolution. Cette étape est considérée comme étant l'étape d'induction. La durée de cette dernière augmente lorsque la densité de courant imposée diminue, comme l'illustre la figure VI-6a. Par la suite, le potentiel croit brusquement vers une valeur maximale attribuée à la formation d'une couche intercalaire (intermédiaire) d'oxalate de fer [23,49].

Dans la seconde étape, le potentiel diminue pour atteindre un état stationnaire et se stabilise autour de 0,24 V/ESS. A ce moment, une couche noire de polypyrrole commence à couvrir la surface de l'électrode de fer. Nous tenons à rappeler que l'électropolymérisation du Py sur un métal noble se déroule directement et en une seule étape. Pour une densité de courant imposée de 1 mA/cm<sup>2</sup>, le potentiel atteint une valeur comprise entre 0,2 et 0,3 V/ESS.

### ***VI.3.2. Synthèse en mode potentiostatique***

Dans la partie VI.2.2, nous avons démontré, à partir de la courbe de polarisation du fer dans un milieu contenant le monomère, que l'oxydation de ce dernier se déclenche pour un potentiel supérieur à 0,2 V/ESS (figure VI-5). Cependant, pour éviter l'électrodépôt à un courant limite et aussi la réaction de l'oxydation de l'eau, nous avons choisi de travailler à des potentiels compris entre 0,2 et 0,3 V/ESS. Dans la majeure partie de nos synthèses en mode potentiostatique, nous avons fixé le potentiel à 0,24 V/ESS.

A ce potentiel imposé, une couche passive hétérogène et imparfaite se forme immédiatement sur le fer. Sur cette couche passive, vient se déposer le polypyrrole sans discernement de domaines, ce qui aboutit à un film présentant des défauts, et par voie de conséquence un revêtement loin d'assurer la protection contre la corrosion.

Afin de surmonter ce problème, l'électrosynthèse a été scindée en deux étapes [6] :

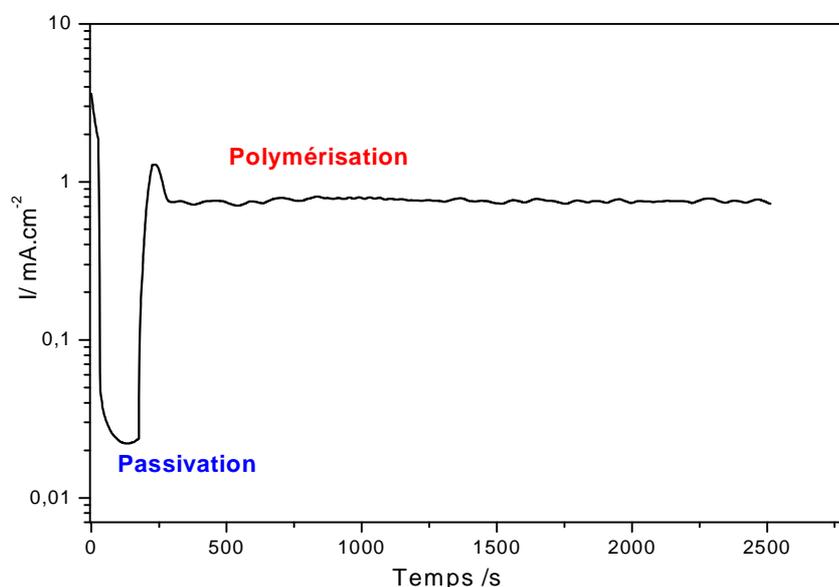
- Une première étape qui consiste en la formation préalable d'une couche de passivation homogène couvrant toute la surface de l'électrode. Le processus s'effectue en imposant un potentiel supérieur à celui de la dissolution du fer, mais inférieur au potentiel de l'électropolymérisation du pyrrole. Un potentiel de -0,3 V/ESS [6] a été imposé pendant une durée de 200 s afin d'assurer la formation de cette couche. Le courant passif traversant le système est alors de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

- La seconde étape concerne la formation, proprement dite, de la couche de polypyrrole. Un potentiel de 0,24 V/ESS permettant l'oxydation du pyrrole a été imposé. A ce potentiel, la couche d'oxalate de fer se transforme en une couche d'oxyde de fer sur laquelle une couche homogène de polymère vient se déposer. La densité de courant, pour ce potentiel, atteint alors une densité d'environ 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Comme en mode galvanostatique et démontré dans le chapitre IV, l'électropolymérisation du pyrrole sur un métal noble en mode potentiostatique se fait en une seule étape. Le processus s'amorce d'une façon parallèle sur toute la surface, d'où la montée instantanée du courant jusqu'à atteindre un palier. Sur le fer, la densité des sites actifs est beaucoup moins importante

en raison de la présence de la couche passive, et le processus de germination s'effectue alors dans des sites localisés et les germes croissent lentement dans toutes les directions jusqu'à ce que la surface soit recouverte totalement. Ce qui explique la croissance lente du courant avant d'atteindre le palier d'électropolymérisation.

La figure VI-8 présente le chronoampérogramme enregistré lors de la synthèse en mode potentiostatique d'un film de PPy sur fer dans un milieu contenant du PTO à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et du pyrrole à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La charge de l'électrodépôt est fixée à  $2 \text{ C.cm}^{-2}$ .



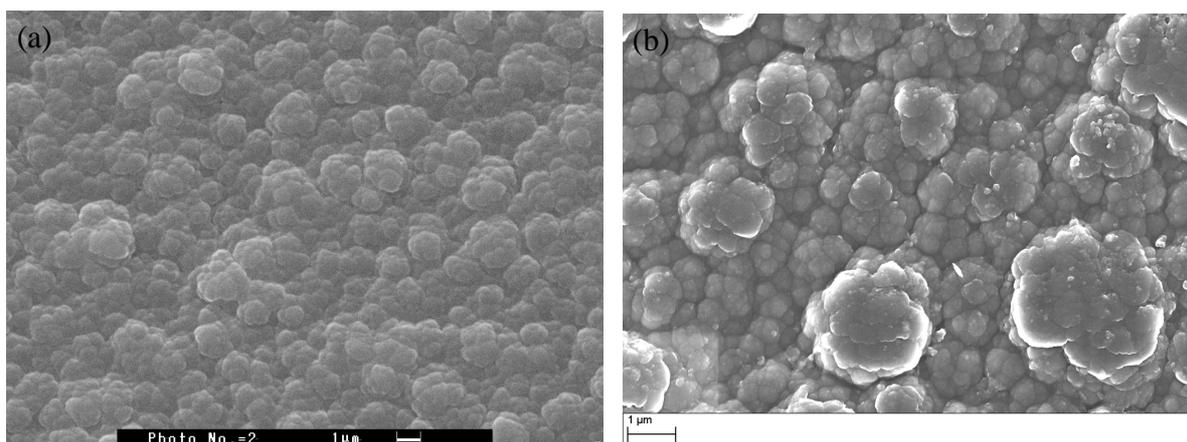
**Figure VI-8** : Courbe de synthèse potentiostatique d'un film de PPy sur fer à  $0,24 \text{ V/ESS}$ .  $[\text{Pyr}] : 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{PTO}] : 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Charge coulombienne :  $2 \text{ C/cm}^2$

La synthèse a été réalisée en deux étapes : un potentiel de  $-0,3 \text{ V/ESS}$  a été appliqué pendant  $200 \text{ s}$  afin de permettre la formation de la couche passive. Nous remarquons effectivement que le courant est très faible suite à la formation de cette couche. Par la suite, nous avons appliqué un potentiel de  $0,24 \text{ V/ESS}$  pendant un temps suffisant pour atteindre une charge cumulée de  $2 \text{ C/cm}^2$ . Le courant augmente alors brusquement puis se stabilise autour d'un palier d'environ  $1 \text{ mA/cm}^2$ , et une couche noire de PPy se forme sur l'électrode.

Par ailleurs, comme nous opérons à potentiel constant et contrôlé loin de toute réaction parasite, la rotation de l'électrode de travail n'est pas nécessaire.

### VI.3.3. Caractérisation des électrodes modifiées PPy/Fer par MEB

Les films obtenus tant mode potentiostatique qu'en mode galvanostatique sont conducteurs, adhérent et présentent un aspect homogène. La figure VI-9 présente les images MEB de ces films :

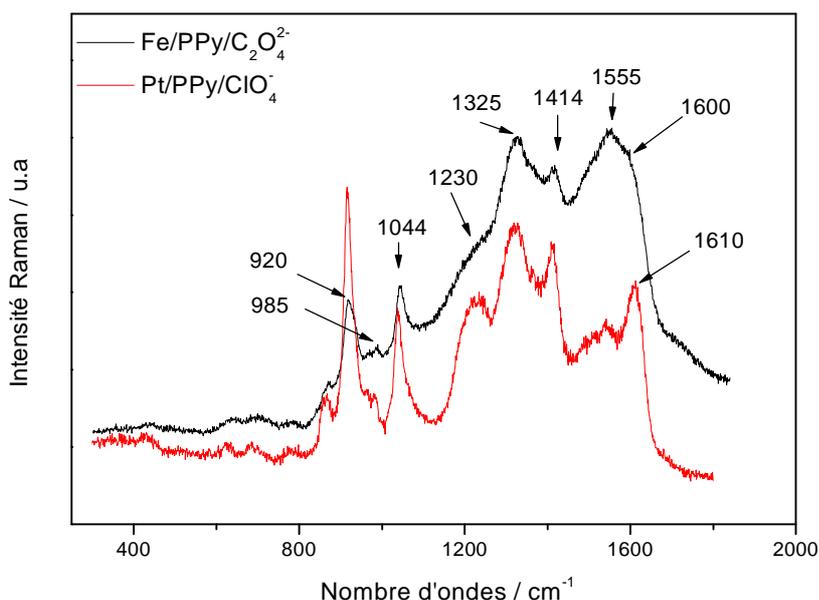


**Figure VI-9** : Images MEB des films de PPy préparés dans une solution aqueuse de PTO (0,05 M) en mode (a) galvanostatique, (b) potentiostatique. Charge coulombienne : 2 C/cm<sup>2</sup>

Indépendamment du mode de synthèse, nous constatons sur ces images des films à morphologie globulaire ordinaire de type 'chou-fleur' comparable à celle obtenue sur des substrats nobles et rapportée dans plusieurs travaux. La taille des globules dans les deux cas est comparable et varie entre 1 et 2 µm. Cette similitude est vraisemblablement due à l'équivalence constatée entre les deux modes. En effet, en appliquant une densité de courant de 1 mA.cm<sup>-2</sup>, le potentiel se stabilise à une valeur d'environ 0,24 V et vice-versa, i.e. l'application d'un potentiel de 0,24 V/ESS conduit à un palier de courant autour de 1 mA/cm<sup>2</sup>.

### VI.3.4. Caractérisation des électrodes modifiées PPy/Fer par spectroscopie Raman

La figure VI-10 présente le spectre Raman du film synthétisé sur fer en mode potentiostatique. A titre de comparaison, nous avons inséré un film PPy/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> déposé sur platine.



**Figure VI-10 :** Spectres Raman de films de polypyrrole, dopé à l'oxalate (PPy/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et électrodéposé sur fer (trait noir), et dopé au perchlorate PPy/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et électrodéposé sur platine (trait rouge)

Sur les spectres présentés sur cette figure, nous retrouvons pratiquement toutes les bandes de vibrations Raman d'un film de polypyrrole. L'indexation des différentes bandes est rapportée dans ce manuscrit (*Chapitre IV*). De plus, nous constatons que les deux spectres de films de PPy synthétisés sur fer ou platine sont superposables à quelques détails près, notamment au niveau de la bande de vibration d'élongation des liaisons C-C intercycles. En effet, le film synthétisé sur platine présente une bande intense et résolue située autour de 1610 cm<sup>-1</sup>. Cette bande caractérise les vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C d'un cycle pyrrolique au sein d'un polymère oxydé (dopé). Tandis que sur le cas du film synthétisé sur fer, nous avons relevé une bande assez large autour de 1565 cm<sup>-1</sup> avec un épaulement autour de 1600 cm<sup>-1</sup>. Cet élargissement peut traduire un recouvrement résultant de la coexistence des deux formes oxydée et réduite du PPy. En revanche, la bande liée à la vibration de déformation du cycle sise à 925 cm<sup>-1</sup> est plus intense que la bande située à 985 cm<sup>-1</sup>. Ce qui indique que ces films sont majoritairement dans un état dopé (conducteur).

#### **VI.4. Application à la protection du fer contre la corrosion**

Nous nous proposons, dans cette partie, d'évaluer la propriété de protection contre la corrosion du fer par un revêtement composite PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>, et ce dans un milieu aqueux contenant un anion agressif, à savoir NaCl 3 %. Pour ce faire, plusieurs techniques

électrochimiques ou non peuvent être utilisées (perte de masse, dosage des cations métalliques, suivis microscopiques, mesures du PCO et autres méthodes électrochimiques).

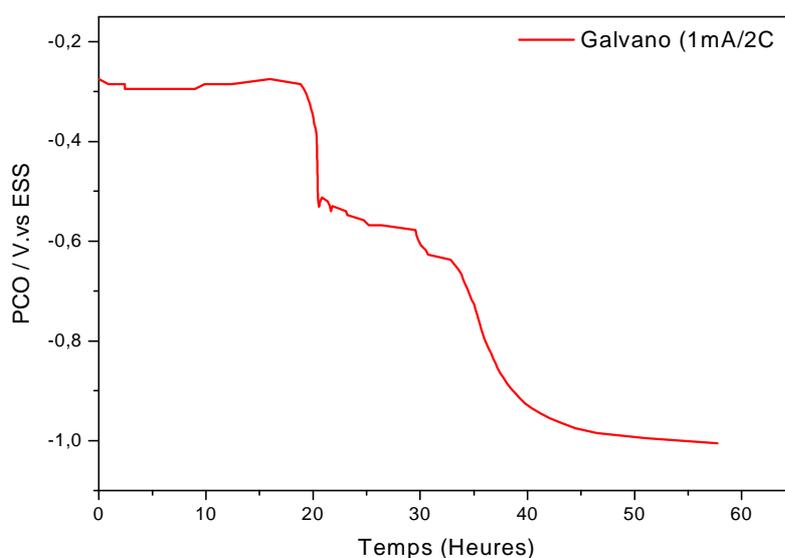
Pour notre part, nous avons choisi de mesurer, en fonction du temps d'immersion, le potentiel en circuit ouvert (PCO) d'électrodes de fer pur recouvertes par ce revêtement composite et immergées dans une solution aqueuse de NaCl 3%. Tant que le film de polypyrrole est dans son état conducteur, nous mesurons le potentiel de l'interface film/solution, et dès que ce film est réduit, le potentiel chute vers celui de la corrosion du métal, ce qui justifie la validité de cette technique. Cette méthode présente l'avantage d'être commode, facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et elle répond donc tout à fait à nos aspirations.

#### ***VI.4.1. Protection du fer par un film PPy/Oxalate***

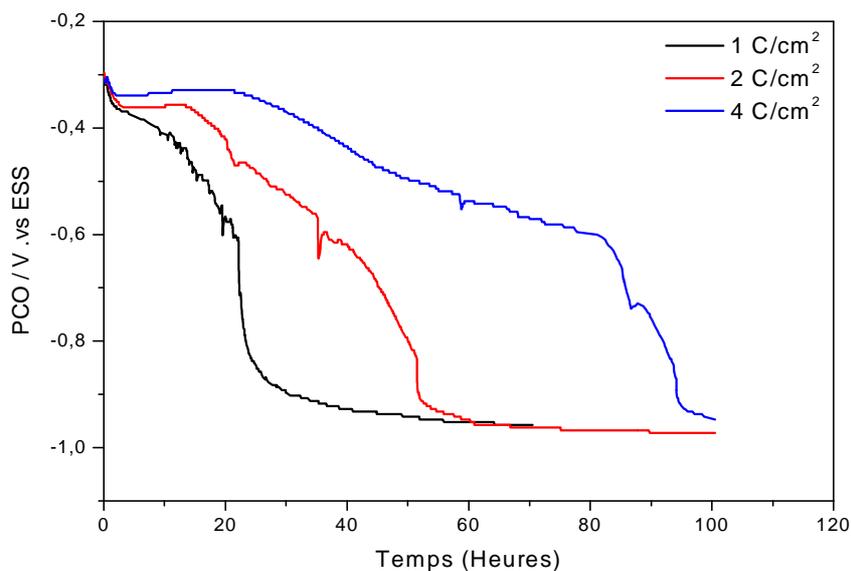
##### ***VI.4.1.1 En absence des NPs de CeO<sub>2</sub>***

Dans une première étape, nous avons synthétisé des films de PPy/oxalate ne contenant pas l'oxyde de cérium. L'objectif étant, d'un côté, de s'assurer de la reproductibilité des résultats d'un travail déjà rapporté [42] et d'un autre côté, de faire de ces films des références qui nous permettront d'estimer l'apport ou le rôle propre attribué exclusivement aux nanoparticules d'oxyde de cérium incorporées.

A titre d'exemple, nous avons synthétisé des films PPy/oxalate en mode galvanostatique ou potentiostatique, puis nous les avons immergés dans une solution aqueuse de 3% en masse de NaCl et mesuré le PCO. Ci-après, nous exposons quelques exemples des résultats obtenus :



**Figure VI-11** : Evolution du PCO d'une électrode de fer recouverte d'un film PPy/oxalate synthétisé en mode galvanostatique à 1 mA/cm<sup>2</sup>. Charge coulombienne : 2 C/cm<sup>2</sup>



**Figure VI-12:** Evolution du PCO d'une électrode de fer recouverte d'un film PPy/oxalate synthétisé en mode potentiostatique à  $1 \text{ mA/cm}^2$  pour différentes charges de synthèse.

La figure VI-11 présente l'évolution du PCO en fonction du temps d'une électrode de fer recouverte d'un film de PPy/oxalate synthétisé en mode galvanostatique à  $1 \text{ mA/cm}^2$  pour une charge de  $2 \text{ C/cm}^2$ . La figure VI-12 montre la mesure du PCO d'électrodes de fer sur lesquelles sont déposés en mode potentiostatique des films PPy/oxalate de différentes épaisseurs (différentes charges de dépôt : 1, 2 et  $4 \text{ C/cm}^2$ ). L'électrosynthèse dans ce cas a été réalisée comme décrite plus haut, c'est-à-dire en deux étapes : d'abord, la formation de la couche passive à  $-0,3 \text{ V/ESS}$  pendant 200 s, puis l'électropolymérisation du pyrrole à un potentiel de  $0,24 \text{ V/ESS}$  pendant un temps suffisant pour atteindre la charge voulue.

L'allure de ces courbes est typique de celle des courbes déjà obtenues pour du fer recouvert d'un film de PPy et immergé dans NaCl. Les résultats obtenus sont satisfaisants et comparables à ceux déjà rapportés pour des films synthétisés dans ces mêmes conditions [41], sinon plus intéressants en termes de durée de protection dans certains cas. D'autre part, la durée de protection augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film (voir Figure VI-11). Ce comportement témoigne que nos films présentent de meilleures caractéristiques, notamment une bonne adhérence, une meilleure conductivité et une morphologie présentant vraisemblablement moins de défauts.

Par ailleurs, pour une même charge ( $2 \text{ C.cm}^{-2}$ ) qui donne approximativement la même épaisseur, nous avons remarqué que la durée de protection du film synthétisé en mode

potentiostatique est de 51 heures, contre 40 heures pour celui élaboré en mode galvanostatique. Cette observation nous a motivé à poursuivre toutes les synthèses ultérieures en mode potentiostatique.

L'allure générale de ces courbes révèle l'apparition de deux pseudo-plateaux :

Le premier, est enregistré juste après l'immersion de l'électrode dans le milieu corrosif. Le potentiel enregistré est autour de  $-0,3$  V/ESS. Il correspond au potentiel d'un film de PPy dans un état dopé. Cette valeur est bien supérieure à celle de la dissolution (corrosion) du fer ( $-0,93$  V/ESS). Autrement dit se trouve ainsi dans son domaine de passivité, anodiquement protégé.

Par ailleurs, on observe une faible augmentation de potentiel, qui peut être dû aux inter-échanges ioniques au sein du film entre l'anion dopant (oxalate) et les chlorures de la solution aqueuse lors de l'établissement de l'équilibre [41,50]. La différence de pH entre le milieu de synthèse (acide) et celui du milieu corrosif (neutre) peut aussi être à l'origine de cette augmentation.

Le second pseudo-palier s'établit autour  $-0,5$  V/ESS. Nous rappelons que cette valeur est très proche du potentiel de réactivation que nous avons associé précédemment à la réduction du  $Fe^{3+}$  de la couche passive d'oxyde en  $Fe^{2+}$  [6,51a]. Il a été démontré que, lors de cette étape, les ions chlorure atteignent la couche passive et provoquent une rupture localisée du film passif (piqûration) mis en évidence par les fluctuations de potentiel sur les courbes  $E = f$  (temps). En conséquence à cette attaque, le polymère subit une réduction partielle, et pour conserver son électroneutralité, il libère des anions oxalate, qui à leur tour se combinent aux cations  $Fe^{2+}$  pour former une couche de précipité d'oxalate de fer. Il s'est avéré par la suite, que cette couche contribue activement dans la repassivation de la piquûre, d'où le nom de films auto-réparateurs.

Il est important de signaler que le film de PPy partiellement réduit retrouve son état 'partiellement' oxydé par l'intermédiaire de la réaction de réduction de l'oxygène dissous. En effet, des tests de corrosion effectués dans un milieu désaéré démontrent la disparition complète du deuxième palier correspondant à la ré-oxydation du polymère, ainsi qu'une diminution remarquable de la durée de protection. Ceci met en évidence l'action capitale de l'oxygène lors de la ré-oxydation du film de PPy et le maintien de l'état passif du métal.

Cet enchaînement de réactions redox et de processus de piquurations/auto-réparation nécessite en effet une bonne conductivité électronique du film afin d'assurer un transfert rapide d'électrons à la surface métallique, et une bonne conductivité ionique du film qui garantie un transport rapide des ions oxalate vers cette surface.

Ce comportement se poursuit jusqu'à ce que la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  à l'interface métal/film devienne importante et provoque un appauvrissement en ions oxalate qui jouent un rôle primordial dans la réparation. A ce moment, le film de polypyrrole devient réduit et se comporte comme un isolant. Par conséquent, le PCO chute vers celui de la corrosion du fer (entre -0,9 et -1 V/ESS), et la durée de protection arrive à son terme.

#### ***VI.4.1.2 En présence des NPs de $\text{CeO}_2$***

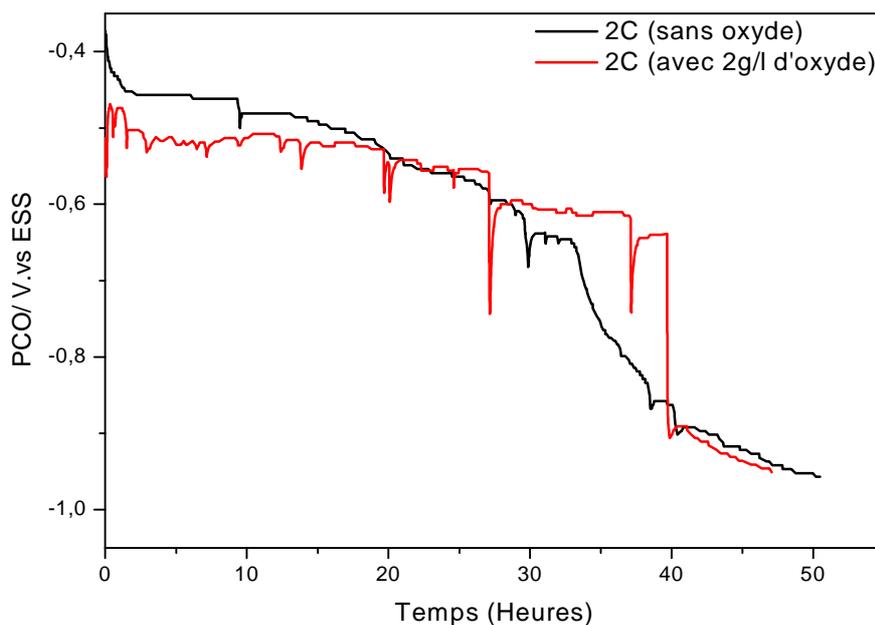
Dans la seconde étape, nous avons introduit des NPs de  $\text{CeO}_2$  dans le milieu électrolytique de synthèse précédent afin d'estimer le rôle que joueront celles-ci dans la propriété protectrice.

Nous avons donc synthétisé, en mode potentiostatique, un film de PPy dans un milieu PTO à  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH = 1.8) contenant  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{CeO}_2$ . La charge de l'électrodépôt est fixée à  $2 \text{ C.cm}^{-2}$ .

Au bout d'une vingtaine de minutes, on remarque d'une part, un changement de coloration de la solution électrolytique et d'autre part, les NPs d'oxyde se recouvrent d'une couche noirâtre. Ce phénomène qui annonçait la polymérisation chimique du pyrrole, a été discuté dans le chapitre V et les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques.

Suite à ces constatations, nous avons jugé que l'électropolymérisation dans ce milieu à pH acide, contenant à la fois des NPs de  $\text{CeO}_2$  et du pyrrole était à écarter pour deux raisons principales, dépendantes l'une de l'autre : d'une part, une quantité importante de monomère pyrrole est consommée dans cette polymérisation chimique à cinétique rapide, ce qui appauvrit le milieu en monomère, et d'autre part, mener une électropolymérisation en parallèle et dans ces conditions peut aboutir à des films suroxydés, aux propriétés restreintes et trop éloignées des objectifs escomptés.

Tout de même, nous avons poursuivi la réaction d'électrodéposition et le film résultant a été immergé dans la solution corrosive. La figure VI-13 présente l'évolution du PCO avec le temps.



**Figure VI-13:** Evolution du PCO d'électrodes de fer recouvertes de films PPy/oxalate en absence et en présence de  $2\text{g.l}^{-1}$  de  $\text{CeO}_2$

L'examen de ces courbes met en évidence une légère différence au niveau du premier palier, où nous avons enregistré un PCO inférieur dans le cas du film contenant les NPs. Par contre, ces deux courbes se rejoignent au niveau du deuxième palier correspondant à l'étape de réactivation et de la transition oxyde de fer/oxalate de fer. Néanmoins, le fer se trouve dans les deux cas dans son état passif, c'est-à-dire anodiquement protégé.

D'autre part, nous avons constaté de nombreuses fluctuations de potentiel (piqûres/réparations) sur la courbe du film contenant les NPs d'oxyde. Ce comportement peut être expliqué par le fait que ce film est vraisemblablement plus poreux et plus perméable aux ions  $\text{Cl}^-$ . Cependant, la contribution sensible et bénéfique des NPs d'oxyde dans le maintien de l'état conducteur du film et par conséquent dans l'état passif du fer est tout à fait perceptible, en témoignent les maintes réparations qui suivent instantanément les piqûres. En effet, l'oxyde de cérium, connu pour son pouvoir oxydant et sa capacité à stocker l'oxygène, intervient dans l'étape de ré-oxydation du PPy partiellement réduit suite à l'attaque de la couche passive par les ions  $\text{Cl}^-$ . Rappelons que l'anion-dopant oxalate participe également activement dans le rétablissement et la réparation de la couche passive.

Pour des conditions de synthèse similaires, mais en présence d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Garcia *et al.* [51b] rapportent un temps de protection plus important pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Une

meilleure efficacité est liée, selon ces auteurs, à un pouvoir plus oxydant du fer dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{+3}$ ) que dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{+2,6}$ ).

Par ailleurs, nous avons remarqué que la durée de la protection n'a pas été améliorée par l'incorporation des NPs d'oxyde de cérium vu les multiples attaques des ions chlorure. Autrement dit, l'insertion de l'oxyde dans cette couche semble globalement inutile, en plus du risque d'obtention de films de polypyrrole suroxydés qu'il faut prendre en compte.

Compte tenu de ces résultats, nous avons décidé de ne pas optimiser l'insertion de NPs de  $\text{CeO}_2$  dans des couches de PPy/oxalate.

#### ***VI.4.2. Mécanisme de la protection par un film PPy/oxalate***

Le film de PPy obtenu par voie électrochimique dans un milieu oxalate peut bien assurer la protection du fer contre la corrosion dans un milieu NaCl 3%. L'anion-dopant oxalate joue un rôle important dans l'accomplissement de cette performance protectrice. Il est important de signaler que le PCO du fer nu ou recouvert uniquement de la couche passive d'oxyde (sans le PPy) chute immédiatement vers le potentiel de corrosion du fer.

La protection de substrats métalliques par des revêtements isolants (peintures) est assurée par le seul effet barrière, dans lequel la maîtrise de l'épaisseur joue un rôle primordial, alors que la compréhension du mécanisme de protection exercée par un revêtement conducteur (PCE), repose sur plusieurs hypothèses et suppose le concours de plusieurs effets (effet de synergie). Nombreuses sont les techniques mises en œuvre afin d'élucider les différentes étapes intervenant dans ce mécanisme. Parmi ces techniques, nous citons la spectroscopie d'impédance électrochimique, la spectroscopie Raman, les courbes de polarisation (ou droites de Tafel), la gravimétrie, ou d'autres méthodes couplées.

A travers les différentes explorations, les chercheurs ont admis que la protection contre la corrosion est en fait l'association ou le couplage d'un ensemble d'effets parmi lesquels nous pouvons identifier essentiellement les quatre suivants:

- ***Déplacement de l'interface électrochimique***

Le déplacement de l'interface électrochimique métal/solution vers la surface du film polymère conducteur/solution peut être comparé à la situation où le métal oxydable est recouvert d'un métal plus noble. Le métal n'est plus au contact du milieu agressif tant que le polymère est dans son état conducteur et que ce film ne comporte aucun défaut. Michalik [52], a mis en évidence ce déplacement d'interface en utilisant l'isotope lourd de l'oxygène ( $^{18}\text{O}^*$ ). Il a

conclu que des traces de  $^{18}\text{O}^*$  ne sont retrouvées qu'à la surface du polymère, ce qui indique que le siège du processus de réduction du dioxygène s'est effectivement déplacé de l'interface métal/solution vers la surface du revêtement polymère.

- ***L'effet d'ennoblissement de la surface métallique***

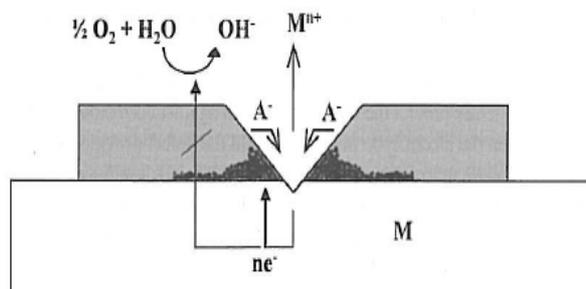
L'effet d'ennoblissement d'une surface est basé sur l'hypothèse que le polymère dans son état conducteur (oxydé) maintient le métal à un potentiel noble situé dans le domaine de passivation où la vitesse de dissolution est très réduite. Ce comportement implique l'existence d'une couche passive plus ou moins poreuse, mais aussi un métal caractérisé par un large domaine de passivation.

- ***L'auto-réparation par l'anion dopant***

Lorsqu'il ya une égratignure sur un métal recouvert d'un polymère conducteur, il se produit un couplage galvanique entre le métal et le polymère. D'un coté, le polymère se réduit et libère l'anion dopant, et de l'autre coté le métal s'oxyde. La réduction du dioxygène se déroule en concomitance avec la ré-oxydation du polymère avec la formation d'ions  $\text{OH}^-$ .

Deux effets peuvent alors avoir lieu selon le métal : soit le potentiel du métal amorce la formation d'une couche d'oxyde métallique (Fe, Al, Cu), ou bien l'anion dopant agit en tant qu'inhibiteur cathodique ou anodique [53]. L'idée qu'un inhibiteur peut être libéré par un PCE et réagir avec le substrat pour le réparer est particulièrement attractive. C'est la raison pour laquelle Kendig [54] a considéré ce type de revêtement comme 'intelligent' après que plusieurs travaux rapportent les propriétés anticorrosives des PCE [55,56].

Le schéma VI-1 présente une vision abrégée (synopsis) du mécanisme d'auto-réparation par un anion-dopant  $\text{A}^-$ .



**Schéma VI-1:** Mécanisme d'auto réparation sur un métal recouvert d'un polymère ( $\text{P}^{n+}$ ) en présence de l'anion dopant inhibiteur ( $\text{A}^-$ ) [54]

Evidemment, l'efficacité de l'auto-réparation dépend de plusieurs paramètres, notamment de la mobilité de l'anion dopant, sa taille et sa valence et de la propriété de dopage-dédopage du polymère conducteur [57].

- *Effet barrière du polymère*

Dans le cas des revêtements isolants (peintures), un bon effet barrière est une propriété indispensable pour réduire la vitesse de diffusion de  $O_2$  et de  $H_2O$ , et par conséquent la vitesse de corrosion [58,59]. Néanmoins, la diffusion d'anions agressifs tels que les  $Cl^-$  par exemple peut aussi intervenir pour rompre localement ce revêtement.

Indépendamment de la qualité de conducteur du polymère, la diffusion de  $O_2$  et de  $H_2O$  est principalement liée à la porosité du film. En revanche, la diffusion des  $Cl^-$  intervient lors des échanges ioniques entre le polymère et le milieu corrosif. Ce qui peut être très critique dans le cas des PCEs. Par conséquent, la nature de l'anion dopant joue un rôle essentiel dans la protection contre la corrosion [50]. L'effet barrière peut être amélioré en jouant sur plusieurs paramètres, notamment en réduisant la porosité par un traitement thermique ou un choix du mode de synthèse, en plus du contrôle des échanges ioniques assuré par exemple par un anion dopant volumineux (gros anion).

Sur la base de ces différentes hypothèses et compte-tenu des résultats des tests OCP, nous proposons un mécanisme de protection contre la corrosion du fer lorsqu'il est recouvert d'un film dopé à l'oxalate dans un milieu aqueux chloruré. Le schéma VI-2 récapitule les différentes étapes :

Lors de la première étape correspondante au premier palier de la courbe PCO en fonction du temps, nous avons relevé un potentiel beaucoup plus électropositif par rapport au potentiel de corrosion du fer, ce qui met en évidence l'effet d'ennoblissement et l'effet barrière. Une légère augmentation du potentiel est constatée, ce que nous avons associé aux inter-échanges ioniques entre l'anion dopant oxalate et les ions chlorure du milieu corrosif. Ce processus dure le temps de l'établissement de l'équilibre.

Par la suite, nous avons enregistré une première chute de potentiel : c'est l'étape d'initiation du processus de piqûration de la couche passive par les ions  $Cl^-$ . Suite à cette attaque, les ions  $Fe^{2+}$  se forment et le PPy se réduit en libérant l'anion oxalate afin de conserver son électroneutralité. Ces deux ions se combinent pour reformer la couche d'oxalate de fer et

repassiver encore une fois le métal. Il s'agit de l'effet auto-réparateur du film induit par l'anion dopant oxalate.

Le comportement auto-réparateur nécessite une bonne conductivité électronique du polymère pour permettre le transfert rapide d'électrons à la surface métallique, et une conductivité ionique qui assure le transport rapide des ions oxalate vers la surface du métal.

A ce stade, intervient la réaction de réduction de l'oxygène dissout qui a pour conséquence le maintien de l'état conducteur (oxydé) du polymère : c'est le deuxième palier sur la courbe PCO. La réaction de réduction de  $O_2$  prend place à la surface du polymère, ce qui est synonyme du déplacement de l'interface électrochimique.

Dans le cas des films contenant des NPs de  $CeO_2$ , nous suggérons que ces NPs interviennent activement à côté de l'oxygène dissout dans l'étape de ré-oxydation du film polymère afin de maintenir l'état passif du fer en contribuant à la réparation de la piqure.

Ce processus d'auto-réparation se poursuit tant que ces ions oxalate sont disponibles au voisinage de la piqure. Une fois ces anions consommés tout au long de l'interface métal /film de polymère, suite à de multiples attaques par des ions chlorure, nous assistons alors à la réduction totale du film et le PCO évolue brutalement vers celui de la corrosion du fer nu.

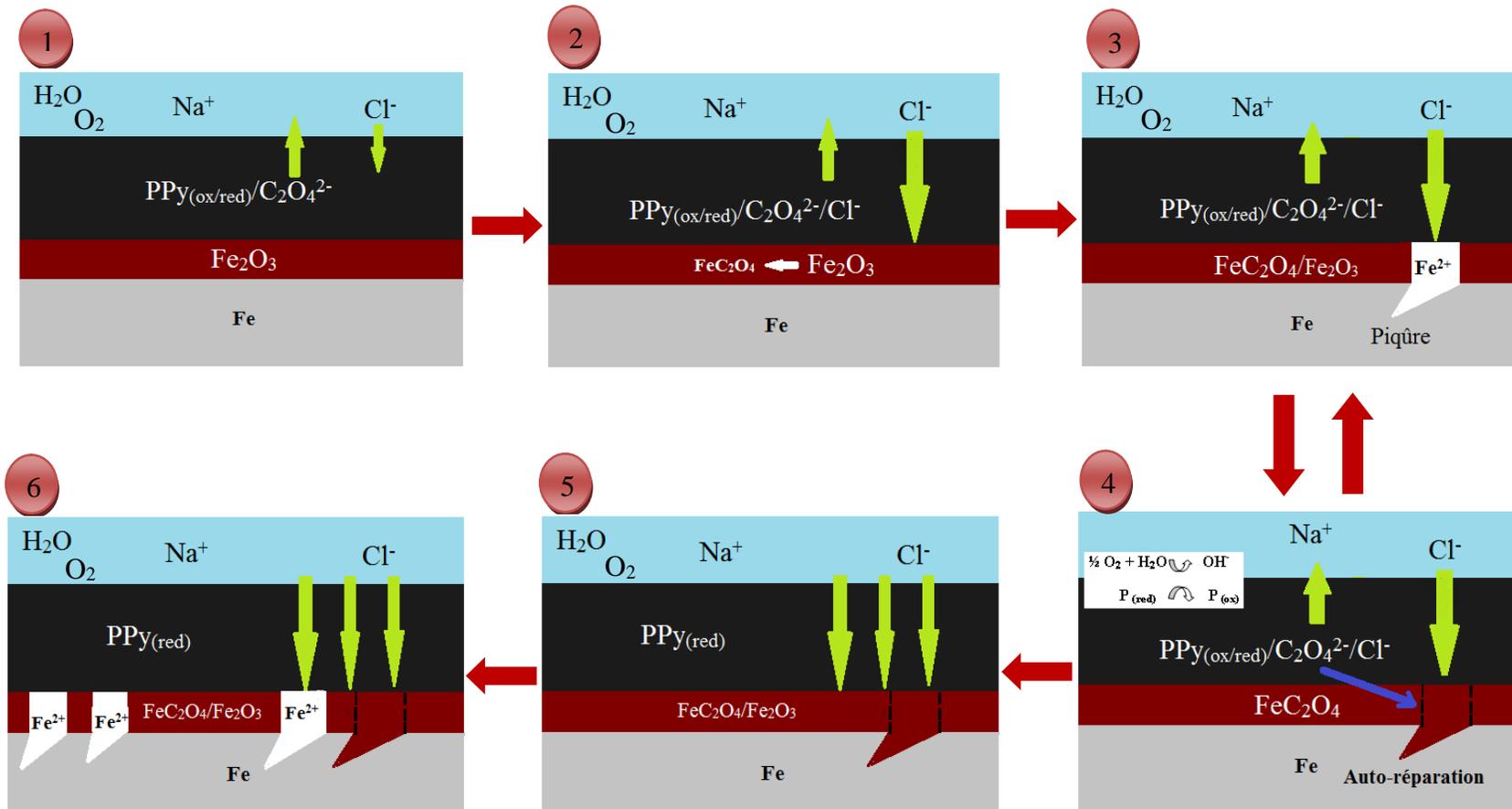


Schéma VI-2: Mécanisme de protection du fer par un film PPy/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans un milieu aqueux chloruré et aéré.

### ***VI.5. Synthèse et caractérisation de films de polypyrrole sur fer dans un milieu contenant le dodécylsulfate de sodium (SDS)***

Nous avons démontré dans la partie précédente que la rupture du film est principalement liée à son attaque par des  $\text{Cl}^-$  lors des échanges ioniques entre le film de polymère conducteur et la solution. Comme ces échanges ioniques mettent en jeu particulièrement l'anion dopant du film et les  $\text{Cl}^-$  du milieu, il devient alors important de bien choisir cet anion dopant afin de miser sur une modification bénéfique de la perméabilité du polymère.

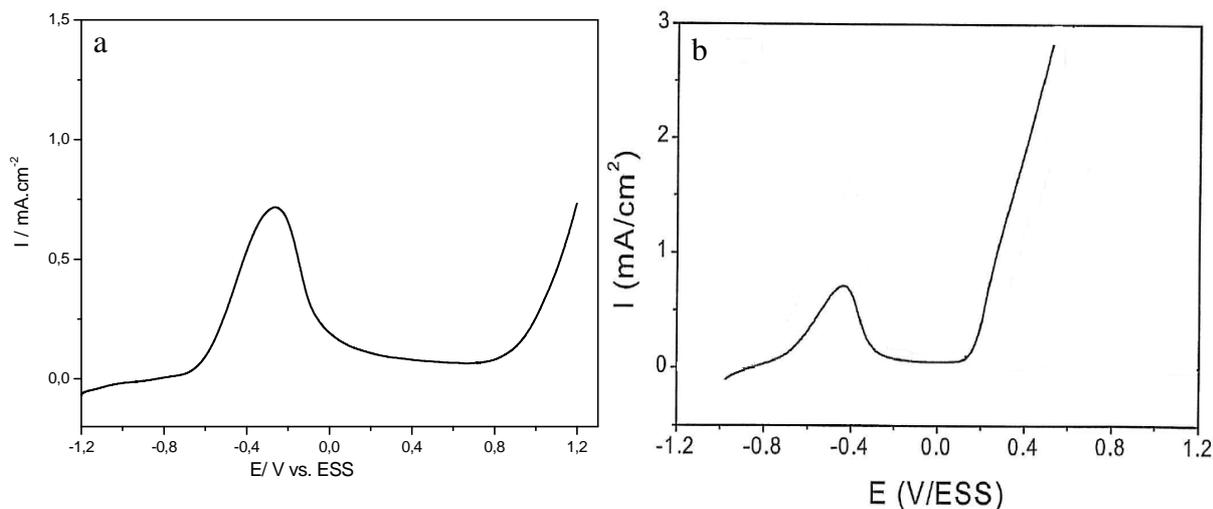
L'objectif dans cette section est donc d'élaborer des films plutôt échangeurs de cations que d'anions avec le milieu aqueux corrosif, et donc, autrement dit, de réduire la diffusion d'anions agressifs ( $\text{Cl}^-$  dans notre cas) à travers le film, la finalité étant d'arriver à une amélioration notable de la performance protectrice de ces films contre la corrosion du fer.

Afin d'obtenir un film polymère échangeur de cations, nous avons introduit dans le milieu électrolytique de synthèse un gros anion à faible mobilité, à savoir le dodécylsulfate ( $\text{DS}^-$ ). Rappelons que nous avons démontré dans les chapitres IV et V que le SDS permet non seulement d'obtenir des films vraisemblablement échangeurs de cations, mais aussi qu'il joue un rôle positif, par le biais de ses propriétés tensioactives, dans la stabilisation des solutions colloïdales tout en permettant une meilleure distribution des NPs de  $\text{CeO}_2$  au sein du film composite PPy/ NPs de  $\text{CeO}_2$ .

La synthèse de films de PPy dopés par plusieurs autres gros anions, notamment le PSS, le AOT, le para-toluène sulfonate, le SDS ou encore le dodécylbenzène-sulfonate, a été amplement rapportée dans la littérature [6,60-63].

#### ***VI.5.1. Comportement du fer dans un milieu SDS***

La figure VI-14 présente la caractéristique courant-tension d'une électrode de fer dans un milieu SDS à  $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$  en absence et en présence du monomère. (la vitesse de balayage est de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ ) :



**Figure VI-14 :** Courbes de polarisation anodique du fer dans une solution aqueuse de SDS 0,025 M (a) en l'absence et (b) en présence de pyrrole à 0,1 M.

Nous constatons que le comportement anodique du fer dans une solution aqueuse de SDS est comparable à celui obtenu dans une solution aqueuse d'oxalate (PTO) où nous avons enregistré un large domaine de passivation qui permet l'électrodépôt du polypyrrole sans difficultés. Les densités de courants du pic d'oxydation enregistré en présence de SDS sont à peu près 10 fois moins importantes que dans le milieu PTO.

En présence du monomère, le courant commence à augmenter à partir d'un potentiel de 0,2 V/ESS, un potentiel associé à l'oxydation du pyrrole. Une fine couche noire de PPy commence alors à se former sur l'électrode de fer. Par ailleurs, nous avons enregistré le mur de l'oxydation de l'eau à un potentiel supérieur à 0,9 V/ESS en absence du pyrrole, tandis que pour des raisons catalytiques, cette réaction a lieu à un potentiel inférieur en présence du monomère.

### VI.5.2. Electrodépôt et caractérisation de films PPy/Oxalate//PPy/DS<sup>-</sup>

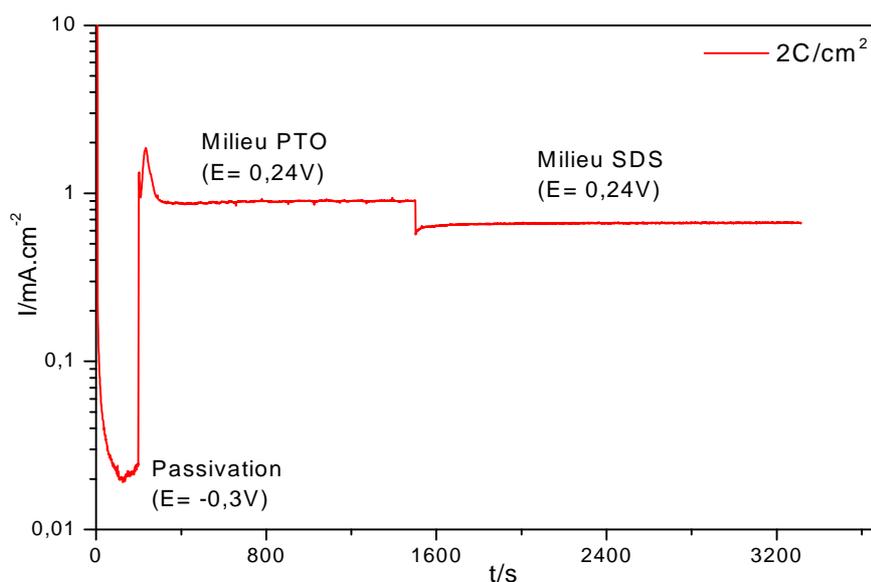
L'électrodépôt en une seule étape de films de PPy sur fer dans un milieu SDS aboutit à des films d'épaisseurs hétérogènes, puisqu'ils sont épais sur les bords et très fins au centre, et peu adhérents. Ce comportement a été rapporté par Hien *et al.* [50] et serait dû à la progression d'une éventuelle couche d'adsorption due au SDS sur la surface du fer, ce qui perturbe la croissance et l'adhérence du film de PPy obtenu.

Afin de synthétiser un film dopé par des anions  $DS^-$  et présentant des qualités satisfaisantes, l'électrosynthèse a été réalisée en 2 étapes [50]. Dans un premier temps, une couche de PPy dopée par des anions oxalate, qui sert de couche d'accrochage et dont l'anion dopant présente des propriétés auto-réparatrices, a été électrodéposée. Celle-ci est synthétisée à partir d'une solution aqueuse de PTO (0,05 M) selon le procédé établi dans la partie précédente. La deuxième couche est synthétisée dans une solution aqueuse de SDS (0,025 M), ce qui permet d'avoir une couche externe PPy/ $DS^-$ .

Notons que la concentration du SDS fixée à 0,025 M a déjà été optimisée dans un travail antérieur [42], et elle correspond à une valeur intermédiaire entre les deux valeurs de concentrations micellaires critiques  $CMC_1$  ( $8.10^{-3}$  M) et  $CMC_2$  ( $4.10^{-2}$  M) correspondant respectivement à la formation de micelles sphériques et cylindriques.

L'électrodépôt des deux couches superposées a été réalisé en mode potentiostatique (0,24 V/ESS). Les deux couches de ce film ne contiennent pas de NPs de  $CeO_2$  afin de nous permettre d'estimer ultérieurement l'apport ou la contribution de celui-ci dans la protection contre la corrosion une fois l'oxyde incorporé.

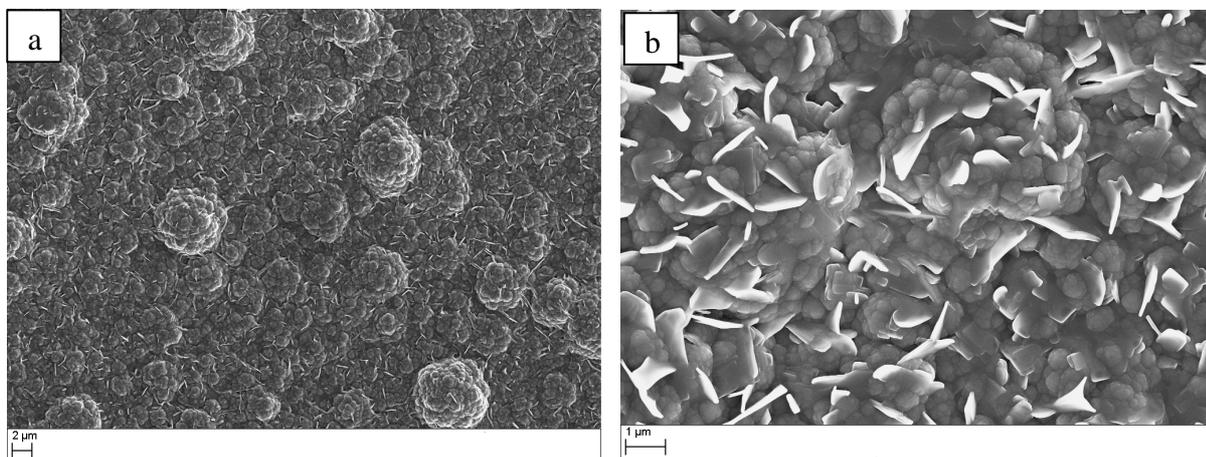
La figure VI-15 présente le chronoampérogramme obtenu lors de la synthèse d'un film duplex (à deux couches) PPy/oxalate/ $DS^-$  pour lequel la charge est fixée à  $2\text{ C.cm}^{-2}$ . Cette charge est répartie en deux,  $1\text{ C.cm}^{-2}$  pour chacune des couches.



**Figure VI-15** : Courbe de synthèse potentiostatique d'un film bicouche PPy/oxalate//PPy/ $DS^-$  sur fer à partir d'une solution aqueuse contenant [Pyr] 0,1 M, [PTO] 0,05 M, [SDS] 0,025 M. Charge coulombienne :  $1\text{ C/cm}^2$  pour chacune des deux couches (soit  $2\text{ C/cm}^2$  au total).

On note, sur cette courbe, que pour un même potentiel, la densité de courant diminue en passant du milieu PTO ( $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) au milieu SDS ( $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ce qui peut être expliqué par la chute ohmique résultante d'une différence de concentration entre les deux milieux utilisés. Cette diminution de courant induit un ralentissement du processus de dépôt, et permet ainsi d'obtenir des films plus compacts.

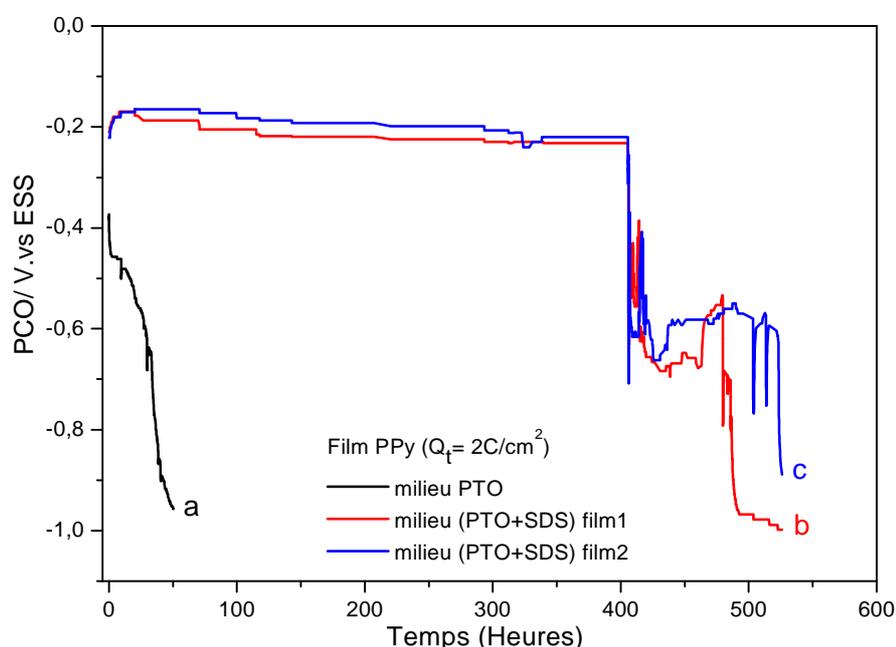
Les films obtenus dans ce procédé sont adhérents et conducteurs. La morphologie de la couche externe dopée aux  $\text{DS}^-$  a été examinée par MEB. Les images présentées sur la figure VI-16 montrent un film épais possédant une structure globulaire assez habituelle de type chou-fleur. Par ailleurs, l'image (a) semble révéler l'apparition d'une sorte de filaments (ou d'aiguilles) autour des grains de PPy. Néanmoins, l'examen à un grossissement un peu plus fort (image (b)) met en évidence la présence de plaquettes d'orientations irrégulières autour des globules. Notons que cet aspect a été déjà constaté dans ce même travail pour les films synthétisés dans le milieu SDS sur un substrat platine (ou or) et a aussi été rapporté par Kowalski *et al.* [64].



**Figure VI-16** : Images MEB de la couche externe PPy/ $\text{DS}^-$  synthétisée en mode potentiostatique à partir d'une solution aqueuse de SDS ( $0,025 \text{ M}$ ) à la surface d'une électrode fer/PPy/oxalate.

### VI.5.2.1. Propriété protectrice - Mesures de PCO

Le film synthétisé sur électrode de fer selon le procédé à deux couches (la première dopée à l'oxalate et la seconde au  $\text{DS}^-$  : PPy/oxalate//PPy/ $\text{DS}^-$ ) a été immergé dans une solution aqueuse de NaCl à 3 % en masse afin de suivre le PCO en fonction du temps. La figure VI-17 montre le résultat obtenu pour deux films synthétisés dans les mêmes conditions (à des fins de reproductibilité). A titre comparatif, nous avons inséré la courbe de l'évolution du PCO en fonction du temps d'immersion pour un film à une seule couche (PPy/oxalate).



**Figure VI-17:** Evolution du PCO d'électrodes de fer recouvertes de films de (a) PPy/Oxalate, (b) et (c) PPy/Oxalate//PPy/ $\text{DS}^-$ . Charge coulombienne totale :  $2 \text{ C.cm}^{-2}$

Nous remarquons que l'allure des courbes obtenues pour les films à deux couches est semblable à celle déjà observée auparavant pour le film monocouche PPy/oxalate. Deux plateaux sont à distinguer. Le premier palier à un potentiel de  $-0,2 \text{ V/ESS}$  pour les films à deux couches est observé à environ 100 mV au delà du potentiel du film dopé à l'oxalate seul, ce qui démontre un taux de dopage plus important pour les premiers. Le fer se trouve ainsi anodiquement protégé. D'autre part, nous constatons que, pour les films à deux couches, ce palier est exempt de fluctuations de potentiel (absence de piques), ce qui démontre que l'échange des  $\text{Cl}^-$  du film superficiel dopé au  $\text{DS}^-$  avec le milieu corrosif est négligeable.

De plus, la durée de ce palier est très importante (environ 400 h) comparée à celle du film PPy/oxalate seul (quelques heures), ce qui témoigne d'une nette amélioration de la propriété anticorrosive de ce revêtement dopé par un gros anion tel que  $DS^-$  par rapport à PPy/oxalate.

Le second palier est de durée plus courte et présente plusieurs oscillations de potentiel (piqûres/réparations) avant de chuter complètement et d'atteindre le potentiel de corrosion du fer au bout de 100 heures supplémentaires. Notons que ce palier se trouve aux alentours de -0,6 V/ESS, potentiel que nous avons attribué précédemment à la réduction des ions  $Fe^{3+}$  de la couche passive en  $Fe^{2+}$  suite à l'attaque du substrat par les ions chlorures.

Signalons en outre la reproductibilité du résultat constatée sur les courbes enregistrées pour deux films synthétisés dans des conditions similaires. Ce résultat est très comparable à celui obtenu pour un film synthétisé dans ces mêmes conditions et déjà rapporté par Hien *et al.* [50] et qui a protégé le fer durant plus de 20 jours. Ce film présente aussi une performance anticorrosive trois fois meilleure que celle rapportée par Kowalski *et al.* [64] pour des films bi-couches. Dans ce travail, les auteurs ont synthétisés des films d'une charge totale de synthèse de  $2 \text{ C.cm}^{-2}$  sur de l'acier. La première couche est dopée avec un hétéro poly-anion (HPA) et la seconde avec différents gros anions. Le meilleur résultat est obtenu pour le film dopé au  $DS^-$  qui offre une protection d'environ sept jours lors d'un test de corrosion dans NaCl 3,5 %.

Dans un travail plus récent, Vera *et al.* [65] ont élaboré sur acier inoxydable des films de PPy dopés au para-toluène sulfonate (p-TS), benzène-sulfonate (BS) et dodécyl-sulfate (DS) et ont étudié le rôle de ces contre-ions. Le test de corrosion est réalisé dans NaCl 0,1 M et a montré que les films dopés par les anions p-TS et BS présentent un PCO supérieur à celui du film PPy/ $DS^-$ . Ceci suggère, selon ces auteurs, le développement de films passifs plus stables (protection anodique).

Le mécanisme de protection assuré par la couche interne dopée à l'oxalate a été discuté dans la partie précédente (**VI.4.2**), tandis que pour le mécanisme de protection produit par la couche externe dopée par les anions  $DS^-$  au contact immédiat du milieu corrosif, nous croyons qu'il est étroitement lié à la faible mobilité des gros anions dopants. Ce phénomène contribue à la modification de la permselectivité du film lors des échanges ioniques. De ce fait, la vitesse d'échange d'anions  $Cl^-$  se voit atténuée du moins pendant plusieurs jours d'immersion. Ainsi, notre résultat revêt un intérêt attrayant et très prometteur quant à l'emploi de gros anions-dopants lors des synthèses de polymères conducteurs.

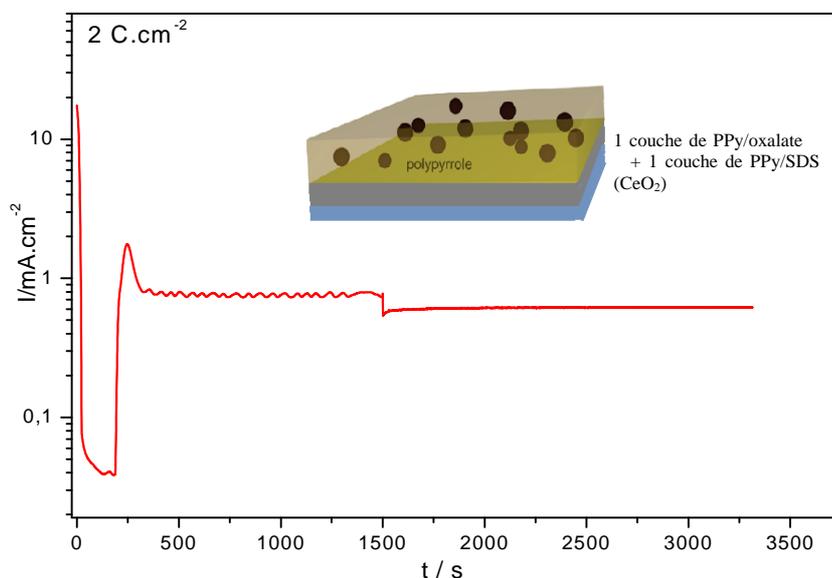
De plus, l'analyse au microscope à force atomique (AFM) montre qu'un film de PPy dopé au  $DS^-$  présente une meilleure conductivité par rapport au film dopé à l'oxalate[5], ce qui constitue un apport positif dans le mécanisme de protection.

### VI.5.3. Electrodépôt et caractérisation de films PPy/Oxalate//PPy/ $DS^-$ en présence de NPs de $CeO_2$ : Films bicouches

Nous nous intéresserons ici à des films de PPy synthétisés en deux couches : une première couche (d'accroche) de polypyrrole dopée aux oxalates sur laquelle est électrodéposée une deuxième couche de polypyrrole dopée aux  $DS^-$  contenant cette fois-ci une population de nanoparticules de  $CeO_2$  en son sein.

#### VI.5.3.1. Synthèse, caractérisation et mesures du PCO

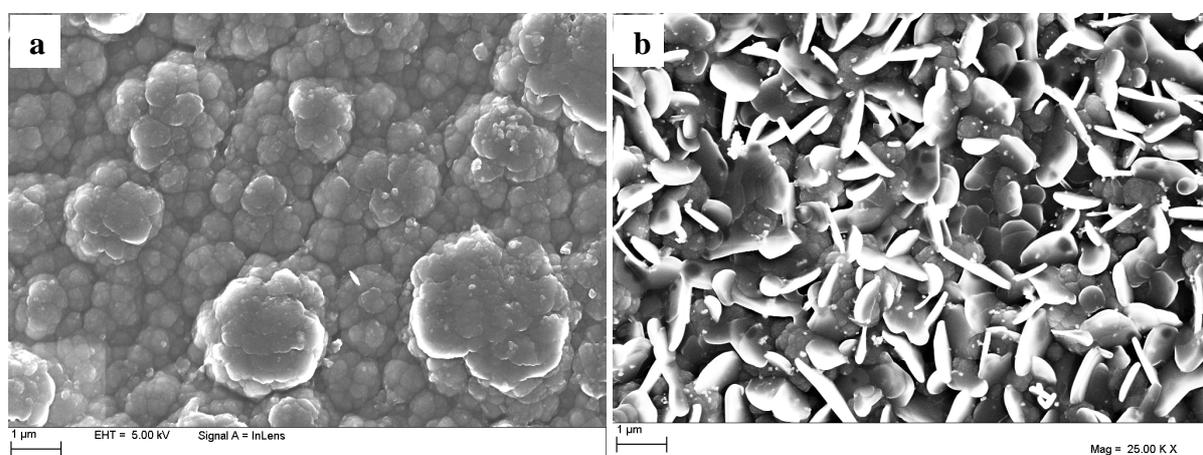
La courbe VI-18 présente le chronoampérogramme de synthèse à un potentiel constant (0,24 V/ESS) d'un film d'une charge totale de synthèse de  $2\text{ C.cm}^{-2}$  : La première couche ( $1\text{ C.cm}^{-2}$ ) est réalisée dans un milieu aqueux oxalate et la deuxième couche ( $1\text{ C.cm}^{-2}$ ) est synthétisée dans un milieu aqueux SDS contenant  $2\text{ g.L}^{-1}$  de NPs d'oxyde de cérium.



**Figure VI-18** : Courbe de synthèse potentiostatique d'un film bicouche PPy/oxalate//PPy/ $DS^-$ . [Pyr] : 0,1 M, [PTO] : 0,05 M, [SDS] : 0,025 M, [NPs de  $CeO_2$ ] :  $2\text{ g.L}^{-1}$ . Charge coulombienne totale :  $2\text{ C/cm}^2$

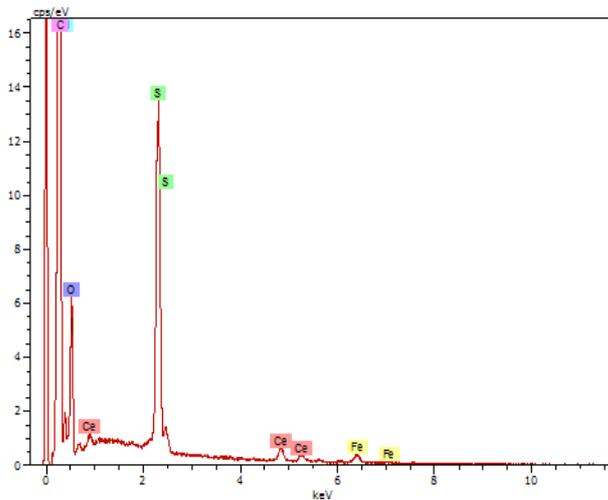
L'évolution de la densité de courant de synthèse de ce film est similaire à celle obtenue pour ce même film en l'absence de NPs d'oxyde, ce qui démontre que ces dernières n'ont pas altéré le déroulement de l'électrosynthèse et la croissance du film de PPy sur le substrat fer.

D'autre part, il est important de signaler que la présence de NPs de  $\text{CeO}_2$  dans un milieu SDS contenant le monomère pyrrole n'a pas provoqué la polymérisation chimique de celui-ci, contrairement à ce que nous avons constaté auparavant (partie VI.4.1.2) dans un milieu oxalate.



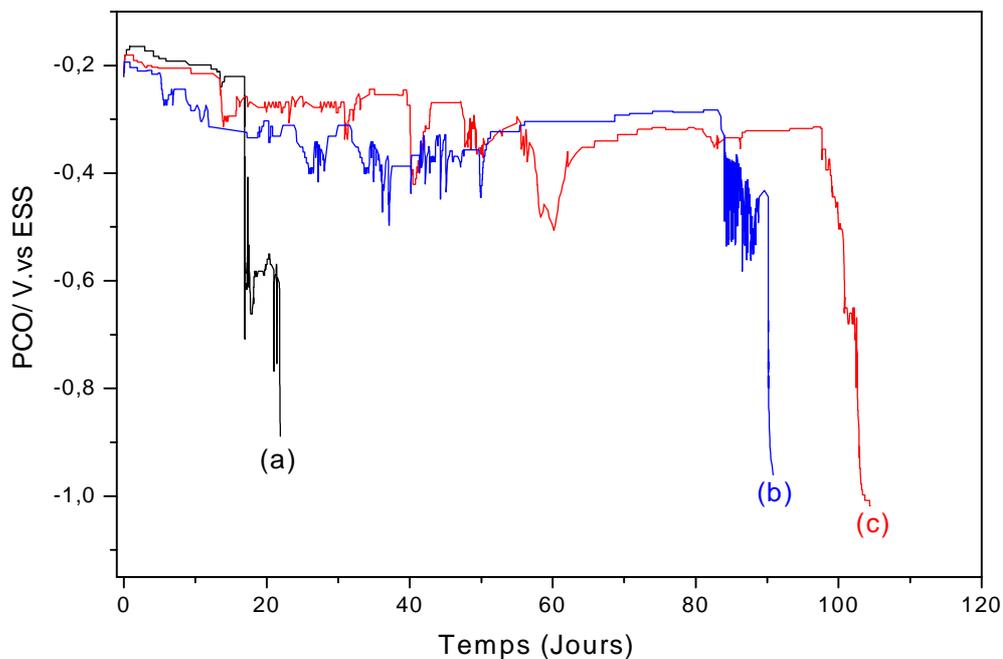
**Figure VI-19** : Images MEB des couches de polypyrrole dopé  
(a) à l'oxalate, et (b) au  $\text{DS}^-$  contenant des NPs de  $\text{CeO}_2$

La figure VI-19 montre les images MEB obtenues pour la première couche de PPy/oxalate (voir figure VI-19(a)) et la deuxième couche de PPy/ $\text{DS}^-$  (voir figure VI-19 (b)) contenant des NPs de  $\text{CeO}_2$ . L'image (a) révèle une structure régulière et une morphologie habituelle de type chou-fleur. En revanche, l'image (b) montre exactement la structure déjà observée pour le film dopé au  $\text{DS}^-$  ne contenant pas l'oxyde de cérium : des plaquettes d'orientations irrégulières encastrées dans les globules de chou-fleur. Par ailleurs, nous distinguons la présence de NPs de  $\text{CeO}_2$  dispersées à la surface et autour des globules. La microanalyse EDS (figure VI-20) confirme la présence du cérium à côté d'une grande quantité de soufre provenant de l'anion dopant. Notons aussi une infime proportion de fer provenant probablement du substrat.



**Figure VI-20 :** Spectres EDS de la couche superficielle PPy/DS<sup>-</sup>/NPs de CeO<sub>2</sub>

La figure VI-21 présente le résultat du test de corrosion obtenu pour deux électrodes de fer recouvertes de films (synthétisés dans les mêmes conditions, voir courbes (b) et (c)) de PPy/oxalate//PPy/DS<sup>-</sup> contenant une dispersion de 2 g.L<sup>-1</sup> de NPs de CeO<sub>2</sub>. La courbe (a) représente le test de corrosion obtenu précédemment pour un film de même épaisseur totale (2 C.cm<sup>-2</sup> en 2 couches PPy/oxalate//PPy/DS<sup>-</sup>) sans l'oxyde CeO<sub>2</sub>



**Figure VI-21:** Evolution du PCO d'électrodes de fer recouvertes de films (PPy/Oxalate//PPy/DS<sup>-</sup> (a) sans oxyde, (b et c) contenant 2 g.L<sup>-1</sup> de NPs de CeO<sub>2</sub>)

-La courbe de l'évolution du PCO en fonction du temps révèle la présence de deux paliers : le premier est entre -0,2 et -0,3 V/ESS, et le second est enregistré à un potentiel inférieur situé autour de -0,6 V/ESS. Le fer se trouve donc à un potentiel beaucoup plus électropositif c'est-à-dire qu'il est protégé anodiquement.

Nous remarquons par ailleurs que la durée du premier palier est très importante comparée à celle du film ne contenant pas l'oxyde (courbe (a)). De plus, le bruit électrochimique illustré par les fluctuations du potentiel qui caractérise le phénomène de piqûration (film (c) après 40 et 60 jours. Néanmoins, le potentiogramme illustre bien le processus de piqûration repassivation, confirmant une grande capacité (pouvoir) réparatrice de ce film chargés en NPs de CeO<sub>2</sub>.

Nous croyons que l'apparition d'un nombre important de piqûres sur ce premier palier est vraisemblablement due à une augmentation sensible de la porosité de la couche superficielle contenant les NPs d'oxyde, ce qui favorise l'insertion des anions chlorures. Il faut signaler que le pouvoir oxydant de CeO<sub>2</sub> a contribué constamment à la réparation et au maintien de l'état conducteur du film polymère, ce qui constitue une contribution prépondérante dans la protection du fer contre la corrosion par ce film composite.

La durée du second palier est quant à elle approximativement identique, que le film contienne ou non de l'oxyde de cérium.

En résumé, nous observons à ce stade que l'incorporation de NPs de CeO<sub>2</sub> dans la couche PPy/DS d'un film bicouche PPy/oxalate//PPy/DS a conduit à une amélioration substantielle de la durée totale de protection. Celle-ci passe en effet de 20 jours à environ 100 jours (plus de trois mois), ce qui constitue un facteur de 4,5-5. Ce résultat s'avère très prometteur et d'une grande importance en vue d'applications industrielles.

Des essais de corrosion sur des composites (PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PPy/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) élaborés sur fer, en milieu oxalate de potassium (films monocouches) [7] montrent que la durée de protection passe de 20 h pour un film ne contenant pas l'oxyde à 60h et 80h pour les films contenant Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivement.

Dans ce même contexte, i.e. l'utilisation de composites PPy/oxyde dans le domaine de protection contre la corrosion, Pailleret *et al.* [5] ont étudié l'effet de l'introduction de nanoparticules appartenant à l'une ou l'autre des trois variétés d'oxyde de fer à savoir la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dans une matrice de PPy

électrodéposé sur fer en deux couches superposées et dopées à l'oxalate et au  $DS^-$  respectivement.

Les résultats montrent que le temps de protection dans un milieu NaCl 3% a été amélioré de manière significative, et ce, indépendamment de l'oxyde employé. Toutefois, parmi les trois oxydes utilisés, la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) offre une meilleure performance avec un temps de protection beaucoup plus important, de 25 jours environ contre 11 et 8 jours pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  respectivement. La présence de particules d'oxyde de fer permet d'augmenter la conductivité du film et de faciliter le transfert de charge afin d'assurer la passivité du fer.

A la lumière des résultats enregistrés pour nos films composites ( $PPy/CeO_2$ ), nous pouvons suggérer que le pouvoir oxydant que possède  $CeO_2$  est plus important que celui des oxydes de fer. En effet, pour une même épaisseur et une même teneur en oxyde, nous avons enregistré un maintien de l'état protecteur de 100 jours pour le composite contenant les NPs de  $CeO_2$  contre 25 jours pour les particules de  $Fe_2O_3$ . Notons que cette performance est en quelque sorte prévisible du fait que l'oxyde de cérium est connu pour sa grande capacité à stocker l'oxygène (OSC). Il faut noter qu'un test de corrosion effectué dans un milieu désaéré n'a duré que quelques heures [42]. Ceci démontre le rôle important que joue l'oxygène dans la ré-oxydation et le maintien de l'état conducteur du polypyrrole, et par ricochet dans la conservation de l'état passif du substrat fer.

Au bout des 100 jours d'immersion, nous avons noté la chute brutale du PCO vers un potentiel d'environ -1 V/ESS, correspondant au potentiel de corrosion du fer nu dans un milieu aqueux NaCl 3% et caractérisant la rupture du film composite protecteur.

La figure VI-22 représente des images MEB prises sur une électrode de fer après avoir atteint le potentiel de corrosion (film rompu). L'image (a) représente une vue globale de l'électrode mettant en évidence deux zones différentes : Une zone où le film composite demeure encore adhérent et un autre endroit où le film est endommagé, gonflé et pratiquement décollé (délaminé) du substrat, le film n'est plus adhérent. En dessous de ce décollement, et par grattage (image b), on peut remarquer le phénomène de corrosion localisée (piqûres) causé par la pénétration des ions chlorure à travers le film composite. Les images (c et d) montrent des piquûres très localisées et le schéma (VI-3) illustre bien le phénomène de propagation, bien connu, d'une piquûre dû à la variation du pH en milieu chloruré (piquûres profondes).

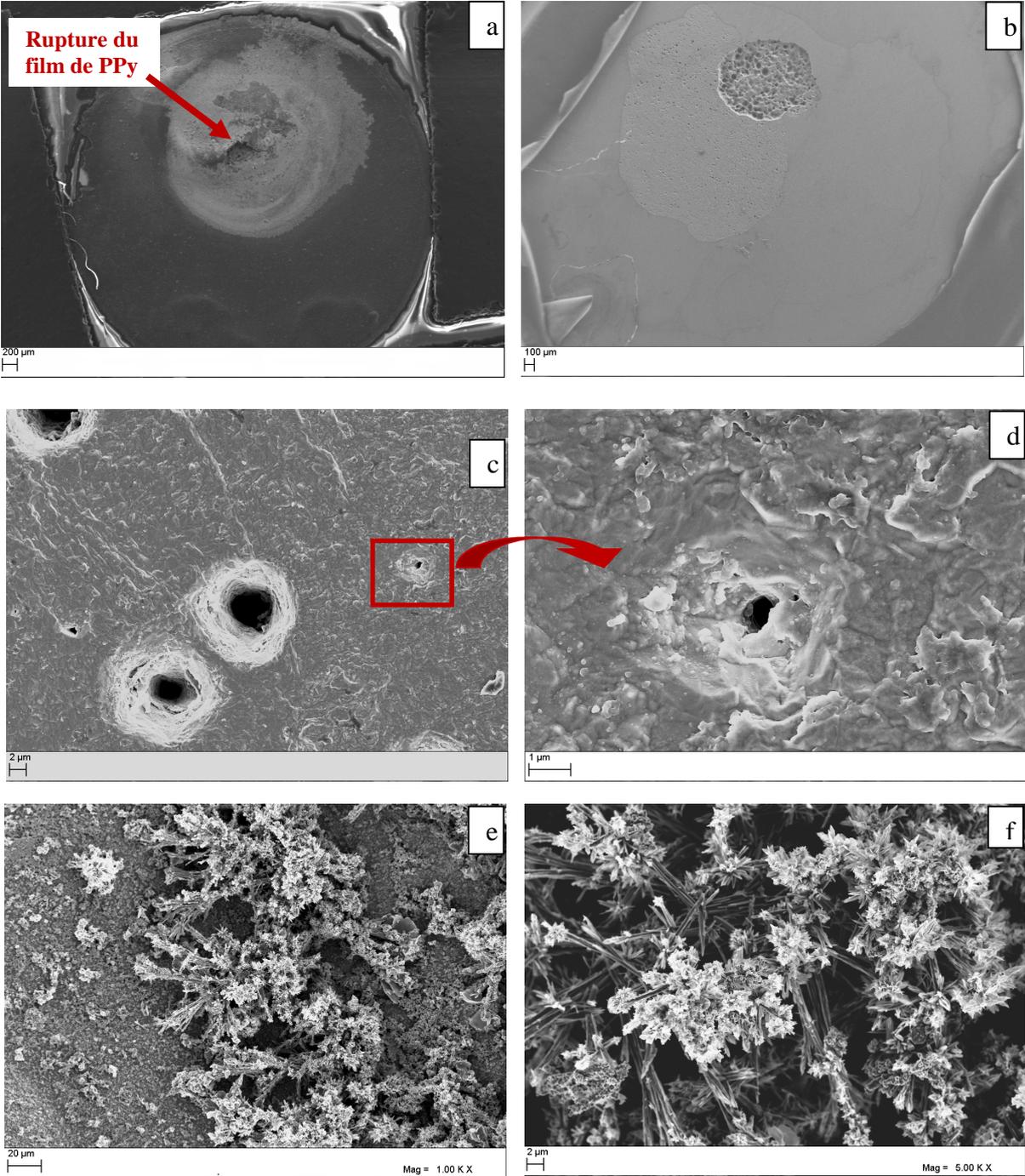
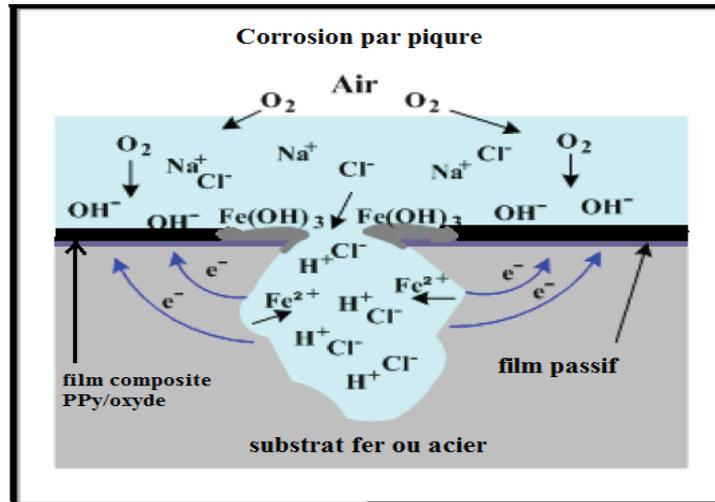
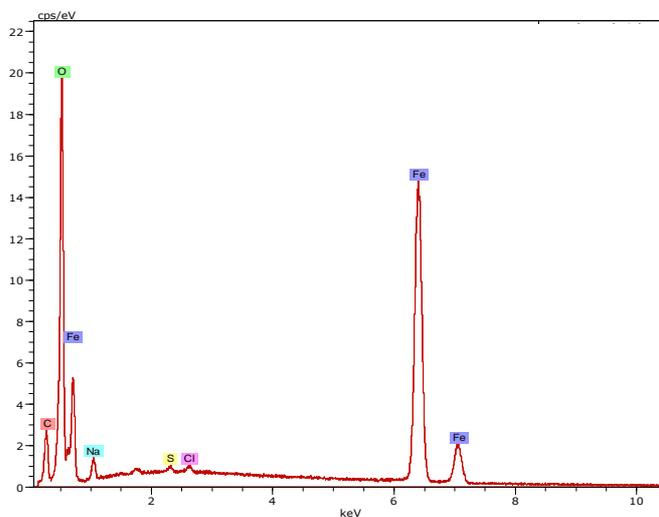


Figure VI-22: Images MEB dans différents endroits d'un film après rupture



*Schéma VI-3 : Représentation simplifiée de la corrosion par piques*

Nous avons aussi effectué des observations MEB au niveau de la rouille formée, qui à l'œil nu se présente sous forme d'un dépôt orangé, non-adhérent et de structure spongieuse. Les images (e) et (f) dévoilent des morphologies particulières : des structures sous forme d'aiguilles surplombées par une sorte de petites boules organisées sous forme de bouquets. L'analyse EDS (Fig. VI-23) réalisée sur ce dépôt de rouille révèle la présence d'une quantité importante de fer et d'oxygène (oxyde de fer). Les autres éléments (C, S, Na et Cl) correspondent à l'anion dopant DS<sup>-</sup> et au milieu corrosif (NaCl).



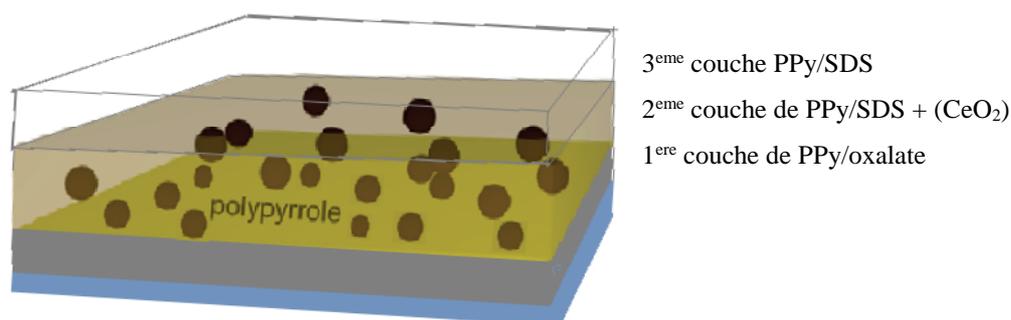
*Figure VI-23 : Spectre EDS à l'endroit de la piquure d'un film corrodé*

#### ***VI.5.4. Electrodeposition et caractérisation de films composites PPy/Oxalate//PPy/DS en présence de NPs de CeO<sub>2</sub> : Films à trois couches (SANDWICH)***

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence la contribution très bénéfique de l'incorporation de NPs d'oxyde de cérium dans le maintien de l'état conducteur du PPy et par conséquent de l'état passif du fer. Cependant, la présence de ces NPs, surtout sous forme agrégées, conduit à l'augmentation de la porosité et de la perméabilité du film aux ions, d'où la réduction de la performance protectrice due essentiellement à la pénétration des ions Cl<sup>-</sup> (plusieurs piques). Afin de supprimer cet effet néfaste, nous avons pensé à électrodeposer une couche supplémentaire de PPy/DS dépourvue de NPs de CeO<sub>2</sub>, moins poreuse et plus compacte. Ainsi, les NPs de CeO<sub>2</sub> seront piégées et immobilisées dans une couche PPy/DS intermédiaire, prise en sandwich entre une couche PPy/oxalate et une couche PPy/DS, qui ralentira leur éventuelle diffusion depuis le cœur du film vers le milieu aqueux corrosif.

La synthèse des films à trois couches a été effectuée en mode potentiostatique (0,24 V/ESS). L'électropolymérisation a été réalisée en trois étapes : la première dans un milieu oxalate (0,05 mol.L<sup>-1</sup>), la seconde dans un milieu SDS (0,025 mol.L<sup>-1</sup>) en présence de NPs de CeO<sub>2</sub> et la troisième dans un milieu SDS (0,025 mol.L<sup>-1</sup>) sans oxyde.

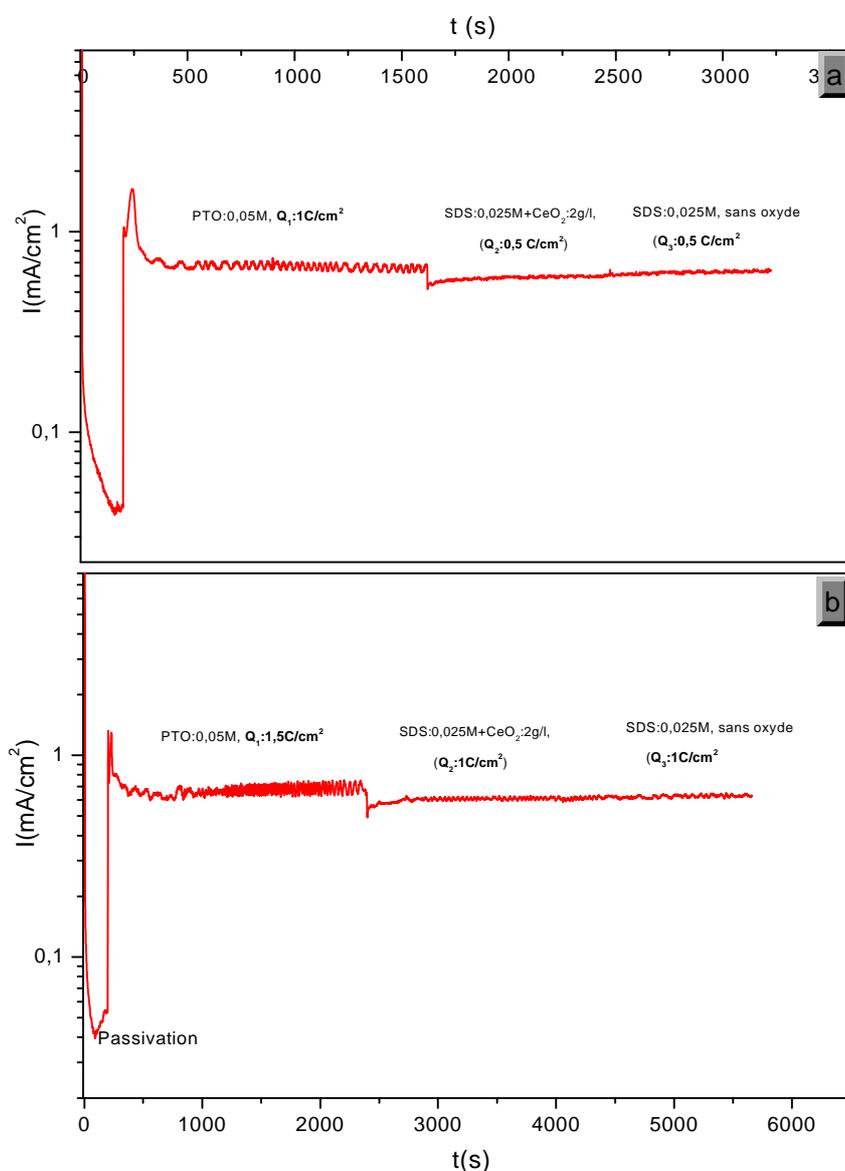
Le schéma VI-4 présente une illustration du film composite à trois couches.



***Schéma VI-4 : Représentation simplifiée d'un film composite à trois couches contenant des NPs de CeO<sub>2</sub> dans la couche intermédiaire.***

Dans le but d'étudier l'effet des NPs incorporées dans la couche intermédiaire d'un film à trois couches sur ses performances de revêtement anti-corrosion, nous avons électrodéposé sur une électrode de fer des films avec deux charges totales (et donc des épaisseurs) différentes, à savoir 2 et 3,5 C.cm<sup>-2</sup>. Ces films contiennent dans leur couche intermédiaire (2<sup>ème</sup> couche) une dispersion de NPs de CeO<sub>2</sub> à des teneurs différentes résultant des concentrations utilisées pour ces NPs lors de l'étape de synthèse de la couche de PPy intermédiaire (0, 1, 2 et 5 g.L<sup>-1</sup>).

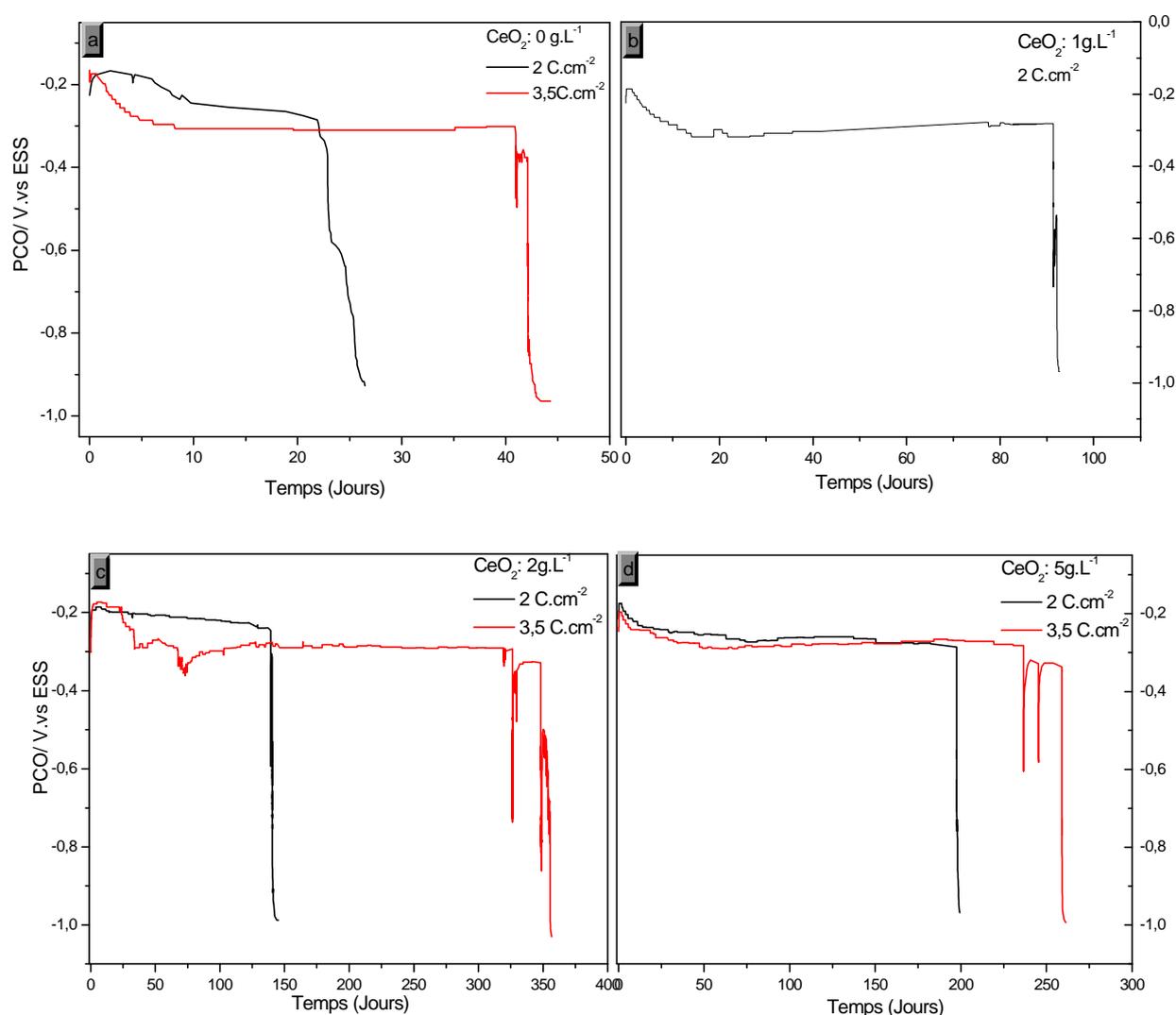
La figure VI-24 présente un exemple de chronoampérogrammes d'électrosynthèse de films à trois couches.



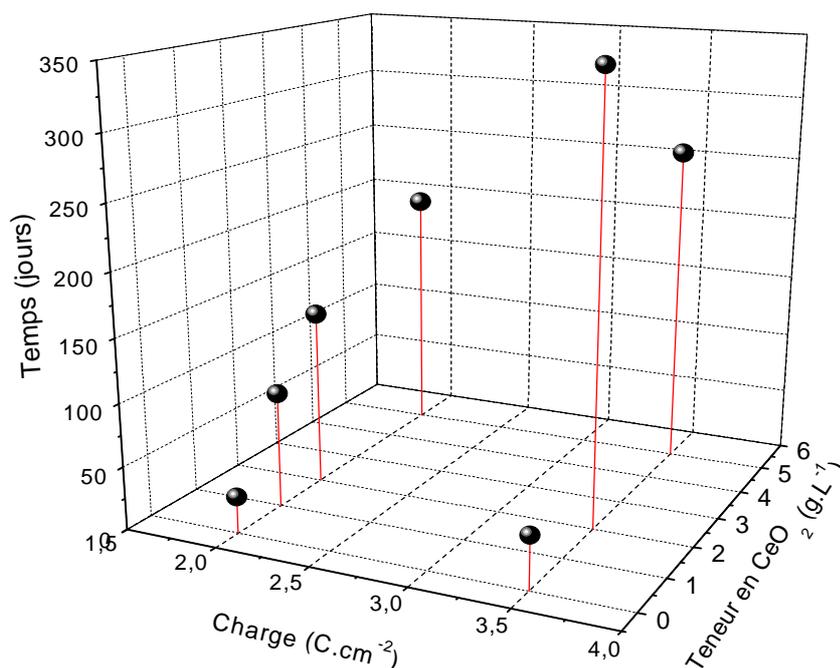
**Figure VI-24 :** Courbes de synthèse potentiostatique de films composites à 3 couches : PPy/oxalate//PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub>//PPy/DS. [NPs de CeO<sub>2</sub>] : 2 g.L<sup>-1</sup>, Charge coulombienne totale : (a) 2 C/cm<sup>2</sup>, (b) 3,5 C/cm<sup>2</sup>

Nous constatons que ces courbes possèdent la même allure que celles déjà enregistrées précédemment dans le cas des films à deux couches (PPy/oxalate//PPy/SDS).

Aussitôt synthétisés, les films sont rincés, séchés et immergés dans une solution aqueuse de NaCl 3%. Le PCO a été suivi en fonction du temps, et les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI-25. A partir des résultats précédents, nous avons tracé le temps de protection des différents films en fonction de la charge du dépôt (épaisseur) et de la teneur en NPs d'oxyde de cérium dans la solution d'électrosynthèse.



**Figure VI-25 :** Evolution du PCO d'électrodes de fer recouvertes de films composites à trois couches PPy/oxalate//PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub>//PPy/DS contenant des NPs de CeO<sub>2</sub> résultant de différentes concentrations en NPs de CeO<sub>2</sub> dans la solution d'électrosynthèse : (a):0, (b):1, (c):2 et (d) :5 g.L<sup>-1</sup>. Charge coulombienne totale : 2 et 3,5 C.cm<sup>-2</sup>



**Figure VI-26:** Evolution du temps de protection en fonction de la charge du dépôt (épaisseur) et de la teneur en CeO<sub>2</sub>

A partir de ces deux figures, nous pouvons tout d'abord constater sur la figure VI-25 qu'indépendamment de la quantité d'oxyde incorporée, la durée de protection augmente lorsque l'épaisseur (charge du dépôt) du film augmente [42].

Toutes les courbes  $PCO=f(t)$  commencent à un potentiel de  $-0,2$  V/ESS pour se stabiliser autour de  $-0,3$  V/ESS, potentiel très noble par rapport au potentiel de corrosion du fer nu, ce qui indique encore une fois que le fer est anodiquement protégé. L'effet le plus marquant sur ces courbes demeure la stabilité du potentiel du premier palier des mois durant. Ainsi, les piques (chutes de potentiel) sont quasiment absentes, ce qui montre que les films sont très compacts, imperméables aux ions chlorure et de très bonne qualité.

L'autre qualité remarquable de ces films se manifeste sur le deuxième palier. En effet, nous observons quelques piques qui se réparent instantanément de façon à ce que le fer se maintienne dans son état passif, non pas pour quelques heures supplémentaires mais plutôt pour plusieurs jours, comme nous pouvons le constater sur les courbes (c) et (d), où les piques se réparent et les films assurent leur rôle protecteur pendant encore 9 à 20 jours supplémentaires. Ceci dénote que les films possèdent un pouvoir d'auto-réparation exceptionnel

En termes de protection contre la corrosion, nous relevons des performances remarquables. En effet, les temps de protection du fer dans un milieu très corrosif sont estimées à plusieurs mois et atteignent presque une année pour un film constitué de trois couches et électrodéposé avec une charge totale de  $3,5 \text{ C.cm}^{-1}$  en utilisant notamment une solution d'électrosynthèse de la couche intermédiaire contenant  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de NPs de  $\text{CeO}_2$ . De tels temps de protection constituent un résultat avantageux et très prometteur en vue d'applications industrielles.

En fin, l'examen de la figure VI-26 met en évidence une autre observation. Pour une charge de dépôt de  $2 \text{ C.cm}^{-2}$ , le temps de protection suit une augmentation exponentielle en fonction de la teneur en NPs d'oxyde de  $\text{CeO}_2$  dans la solution d'électrosynthèse de la couche intermédiaire. Rappelons que pour ces films, la charge de dépôt de la couche intermédiaire contenant l'oxyde est de  $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$ . Ceci n'est pas le cas lorsque la charge du film augmente. En effet, pour la charge de dépôt de  $3,5 \text{ C.cm}^{-2}$ , nous remarquons que la durée de protection augmente et atteint un maximum de 350 jours pour une teneur de  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , tandis qu'elle diminue pour une teneur plus élevée ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ). La couche intermédiaire est électrodéposée à une charge de  $1 \text{ C.cm}^{-2}$ , ce qui donne une épaisseur à peu près égale au double de celle obtenue pour le film précédent et sans doute une quantité d'oxyde qui progresse dans le même sens, autrement dit qui double par rapport à celle du film précédent. Il est possible que l'augmentation importante de la quantité d'oxyde incorporée agisse sur la porosité, et au cours du temps, sur l'état oxydant du film (risque de faible suroxydation), ce qui diminue vraisemblablement l'efficacité du maintien de l'état passif du fer. Néanmoins, la durée de protection reste importante, puisque supérieure à 8 mois.

## ***VI- 6 Etude par ac-électrogravimétrie des phénomènes d'échanges d'ions au sein de film composites de PPy/DS/NPs de $\text{CeO}_2$ dans un milieu aqueux NaCl 3%***

### ***Introduction***

Afin de mieux comprendre et d'interpréter les résultats intéressants des tests de corrosion relatés ci-dessus, notamment ceux enregistrés pour les films composites à trois couches, nous avons tenté d'explorer les phénomènes d'échanges d'ions mis en jeu à l'interface PPy/électrolyte. Pour ce faire, nous avons employé une technique d'investigation puissante, à savoir l'ac-électrogravimétrie, qui selon de récentes contributions, montre qu'elle constitue un moyen très approprié pour ce type d'investigations [66-73].

La technique offre une mesure simultanée de l'impédance électrochimique  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$  et de la fonction de transfert masse/potentiel  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ . Ceci permet la séparation et l'identification des espèces chargées (cation et anion) ou non chargées (solvant libre) impliquées dans les échanges ioniques à l'interface film/électrolyte. Les résultats que nous exposons dans cette partie ont fait l'objet d'une publication internationale [74].

### VI.6.1. Théorie

Succinctement, l'ac-électrogravimétrie consiste en un couplage entre une mesure d'impédance électrochimique et une réponse rapide de la microbalance à cristal de quartz (EQCM) utilisée en ac-mode (courant alternatif). Ceci permet la mesure de la réponse en courant  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$  ou fonction de transfert électrique, et en masse  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$  ou fonction de transfert masse-potentiel, simultanément grâce à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ( $\Delta E$ ) de potentiel [66-68]. L'avantage de combiner de telles fonctions de transfert est la possibilité d'une séparation claire des différents processus électrochimiques qui impliquent la variation de la masse et de la charge simultanément. En effet, à l'interface film/électrolyte, le phénomène d'échange ionique est modifié lorsqu'un signal de faible perturbation de potentiel ( $\Delta E$ ) est appliqué.

L'équation décrivant l'insertion/expulsion de l'espèce  $i$  ( $i$ = anion(a), cation(c) ou solvant libre(s)) caractéristique du transfert ionique à l'interface film/électrolyte est la suivante :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) = -\frac{G_i}{j\omega d_{film} + K_i} \quad (5)$$

Où  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation,  $f$  est la fréquence de la perturbation du potentiel,  $d_{film}$  l'épaisseur du film,  $C_i$  la concentration de l'espèce  $i$  dans le film électroactif et  $K_i$  et  $G_i$  sont les dérivées partielles du flux par rapport à la concentration et le potentiel, respectivement.  $K_i = \left( \frac{\partial J_i}{\partial C_i} \right)_E$

et  $G_i = \left( \frac{\partial J_i}{\partial E} \right)_{C_i}$  où  $J_i$  représente le flux de l'espèce  $i$  traversant l'interface film/solution.

De l'équation (1),  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$  est facilement déduite dans le cas où trois espèces sont impliquées :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_{film} \sum_{i=a,c,s} \left( m_i \frac{G_i}{j\omega d_{film} + K_i} \right) \quad (6)$$

Où  $m_i$  est la masse atomique des espèces  $i$  (a, c ou s). Se basant sur le même modèle et selon

l'équation (1),  $\left. \frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{ions}(\omega)$  est aussi obtenu, en ne tenant compte que des espèces chargées qui sont transférées à l'interface film/électrolyte. Si un anion et un cation sont impliqués dans le processus électrochimique, l'équation suivante peut être utilisée :

$$\left. \frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{ions}(\omega) = \frac{1}{j\omega d_{film} F \left[ \frac{G_c}{j\omega d_{film} + K_c} - \frac{G_a}{j\omega d_{film} + K_a} \right]} \quad (7)$$

Lorsque la réponse du système électrochimique est perturbée à faibles fréquences avec une réaction électrochimique parasite, caractérisée par une impédance parasite ( $Z_{par}(\omega)$ ) décrite par l'équation (8), en parallèle au transfert ionique, l'impédance électrochimique globale devient (9) :

$$Z_{par}(\omega) = R_{par} + \frac{1}{j\omega C_{par}} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) = R_{el} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{ions}(\omega) + \frac{1}{Z_{par}(\omega)}} \quad (9)$$

Dans l'équation (9),  $R_{el}$  est la résistance de l'électrolyte et  $C_{dl}$  est la capacité de l'interface (double couche).

Une autre fonction pertinente de transfert qui peut aussi être simulée est la fonction de

transfert charge/potentiel  $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ . Cette fonction de transfert présente généralement des boucles qui correspondent au transfert ionique se déroulant aux basses fréquences.

Ainsi, il est plus facile de déterminer les paramètres  $K_i$  et  $G_i$  relatifs à ces espèces. L'équation utilisée est donnée par :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = d_{film} F \left[ \frac{G_c}{j\omega d_{film} + K_c} - \frac{G_a}{j\omega d_{film} + K_a} \right] \quad (10)$$

Ces expressions théoriques sont utilisées pour simuler les réponses expérimentales de

l'impédance électrochimique  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ , la fonction de transfert (charge/potentiel)  $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$  et la fonction de transfert électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ . Ces résultats sont comparés aux données expérimentales à partir desquelles les paramètres-clés  $m_i$ ,  $K_i$  et  $G_i$  sont extraits.

### ***VI.6.2. Electrosynthèse et caractérisation des films composites PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub>***

Les films composites PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> ont été électrodéposés à partir d'une solution électrolytique et colloïdale contenant du pyrrole fraîchement distillé (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), du SDS (0,025 mol.L<sup>-1</sup>) et éventuellement des NPs de CeO<sub>2</sub> (2 g.L<sup>-1</sup>) dispersées sous ultrasons.

Le dépôt est effectué en utilisant un potentiostat Bio-Logic connecté à un fréquencemètre Keithley et un oscillateur (fabriqué au LISE) en appliquant 10 cycles voltampérométriques consécutifs dans un domaine (-1,5 à 0,4 V/ESS). Une cellule à trois électrode (ESS comme référence, grille de platine comme CE et or/quartz ou Pt/mica comme ET). La morphologie des films nanocomposites est examinée par SEM-FEG couplée à l'EDS.

### ***VI.6.3. Ac-électrogravimétrie***

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à 3 électrodes adaptée à l'ac-électrogravimétrie (avec les mêmes électrodes que celles citées ci-dessus). Les conditions de synthèse des films PPy/DS et PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> sont identiques à celles mentionnées plus haut, à l'exception des composites où des quantités d'oxyde (2 ou 5g.L<sup>-1</sup>) sont introduites dans la solution d'électrosynthèse dans le but d'évaluer l'influence de la quantité d'oxyde sur le comportement d'échange d'ions des films obtenus.

Les mesures ac-électrogravimétrique sont effectuées dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> préalablement désaérée. Nous avons utilisé un oscillateur à 9 MHz (du LISE) comme microbalance et un résonateur (AWS, Espagne) avec une fréquence de résonance fondamentale de 9 MHz. Un analyseur de fréquence à 4 canaux (FRA, Solartron 1254) et un potentiostat (Sotalem. PGSTAT) sont aussi employés. La microbalance (EQCM) est sous régime dynamique, l'électrode de travail (ET, 0,2 cm<sup>2</sup>) est polarisée à un potentiel défini, et une perturbation de faible amplitude sinusoïdale de potentiel est imposée. La fréquence de la microbalance  $\Delta f_m$  correspondant à une réponse en masse  $\Delta m$  de l'ET modifiée est mesurée simultanément en réponse au courant  $\Delta I$  (*courant alternatif*) du système électrochimique.

Les signaux résultants sont envoyés au FRA à 4 canaux qui permet, à un potentiel donné du domaine étudié, l'enregistrement simultané de la fonction de transfert électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$  et de l'impédance électrochimique  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$  [66-68]. La troisième fonction de transfert  $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$  peut être calculée expérimentalement en utilisant l'équation :

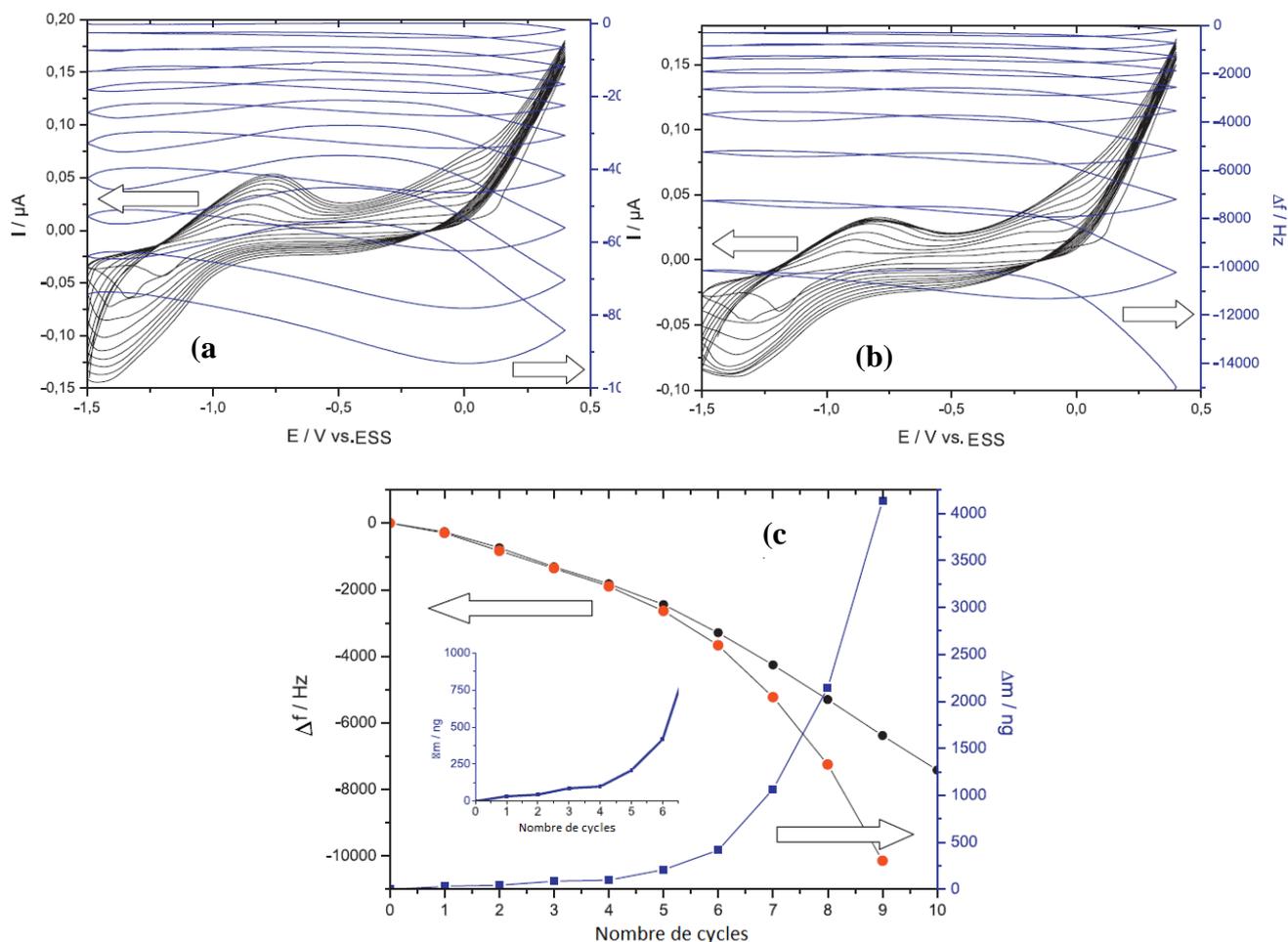
$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega \frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)} \quad (11)$$

#### VI.6.4. Electrosynthèse et composition du nanocomposite PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub>

Dans une première série, des matériaux composites PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> sont électrodéposés sur une électrode d'or d'une microbalance (EQCM) utilisée comme ET dans un montage à trois électrodes. A titre comparatif, nous avons synthétisé dans les mêmes conditions un film PPy/DS sans oxyde (voir figure 27a).

Les différents voltampérogrammes enregistrés sont similaires et montrent le comportement attendu du polypyrrole : oxydation irréversible du monomère dans une première étape et la formation (croissance) ultérieure du film à la surface de l'ET. On peut aussi observer un pic anodique et un pic cathodique correspondant à l'électroactivité du polymère. L'intensité des pics augmentent avec le nombre de cycles, ce qui indique que l'épaisseur du film augmente. La même conclusion peut être émise à propos de la masse, comme observé sur la courbe de variation de fréquence de la microbalance. Rappelons que conformément à la loi de

Sauerbrey, une diminution de la fréquence d'oscillation du quartz correspond à une augmentation de la masse de l'ET (or/quartz).



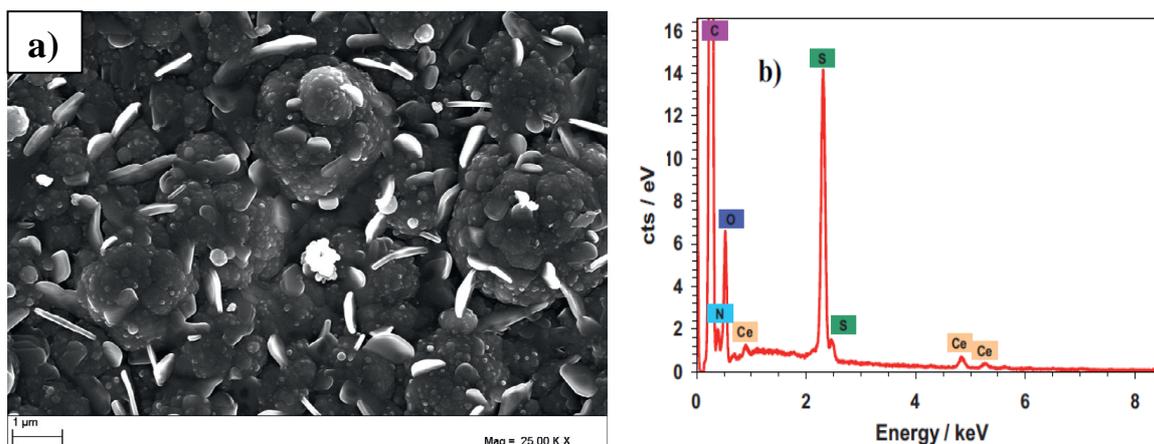
**Figure VI.27 :** Voltampérométrie cyclique (courbe noire) et réponse électrogravimétrique (courbe bleue) obtenues lors de l'électrodépôt de films : (a) PPy/DS en l'absence, (b) en présence de 2 g.L<sup>-1</sup> de NPs de CeO<sub>2</sub>. (c) Variation de fréquence (noir et rouge) et de masse (bleu) calculées à partir des courbes (a) et (b) à -1,5 V/ESS.

De telles courbes électrogravimétriques montrent non seulement la variation de masse résultant des échanges ioniques et du solvant qui se déroulent à l'interface film de PPy/solution durant le processus de dopage/dédopage du polymère dans le domaine de potentiel s'étendant de -1,5 à -0,5 V/ESS), mais aussi l'augmentation globale de la masse du film pendant l'oxydation du monomère (entre -0,25 et 0,4 V/ESS). La variation de masse calculée à partir de la fréquence enregistrée à la fin de chaque cycle (-1,5 V/ESS) par rapport au cycle précédent est extraite et tracée en fonction de chaque cycle pour les figures 27a et b (voir Figure 27c). Cette valeur de potentiel a été choisie car elle correspond au film réduit.

Ainsi, on peut considérer que la prise de masse, lors d'un cycle par rapport au précédent, correspond à l'augmentation globale de la masse du film. En supposant que l'incorporation des NPs d'oxyde n'altère pas l'électrodépôt du polymère, on peut considérer que la différence de prise de masse, déduite d'un cycle donné à partir des deux figures correspond réellement à l'augmentation de masse résultant exclusivement de l'incorporation des NPs. Cette prise de masse en NPs de CeO<sub>2</sub> est tracée en fonction du nombre de cycles (courbe bleue sur la Figure 27c) et atteint 4 µg au 9<sup>ème</sup> cycle. La figure incorporée dans la figure 27c montre la variation de cette prise de masse pour les 5 premiers cycles. L'incorporation de NPs de CeO<sub>2</sub> se produit grâce aux interactions électrostatiques entre le squelette polymère oxydé et donc polycationique, et la surface des NPs chargées négativement en raison de l'adsorption des DS<sup>-</sup>. Janaky *et al.* [75] rapportent ce même comportement pour des NPs de magnétite incorporées dans un film de PPy. En tenant compte du rayon moyen des NPs d'oxyde utilisées ici qui est d'environ 5,7 nm et de la densité de l'oxyde qui est de 7,28 g/cm<sup>3</sup> [76], on peut estimer que 7,2 10<sup>11</sup> NPs sont incorporées dans le nanocomposite au cours du dépôt illustré dans la figure 27b. Dans nos conditions de synthèse, nos films peuvent être considérés acoustiquement fins, ce qui donne accès à une réponse exclusivement gravimétrique, autrement dit une réponse dont la contribution viscoélastique peut être négligée.

#### ***VI.6.5. Morphologie du composite***

Les observations SEM-FEG et microanalyses EDS des films obtenus révèlent une morphologie globulaire orientée de manière aléatoire (figure 28a). Cette morphologie est semblable à celle déjà rapportée pour des films synthétisés dans ces mêmes conditions. Sur la surface de cette morphologie complexe, des agrégats (clusters) de NPs de CeO<sub>2</sub> dispersés de manière hétérogène sont constatés. Ces observations demeurent valables quelque soit la concentration des NPs d'oxyde. L'analyse EDS confirme bien l'existence du Ce (figure 28b) en surface et au sein (en volume) du composite. En effet, l'EDS révèle l'existence du Ce même dans les endroits où les NPs ne sont pas observées en surface. Notons que les éléments S, O proviennent du contre ion (SDS) alors que les éléments C, N proviennent du squelette du polypyrrrole.



**Figure VI.28** Image MEB (a) et spectre EDS (b) du film PPy-DS/CeO<sub>2</sub> synthétisé dans une solution contenant SDS (0.025 mol.L<sup>-1</sup>), Pyr (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) et CeO<sub>2</sub> (1 g.L<sup>-1</sup>)

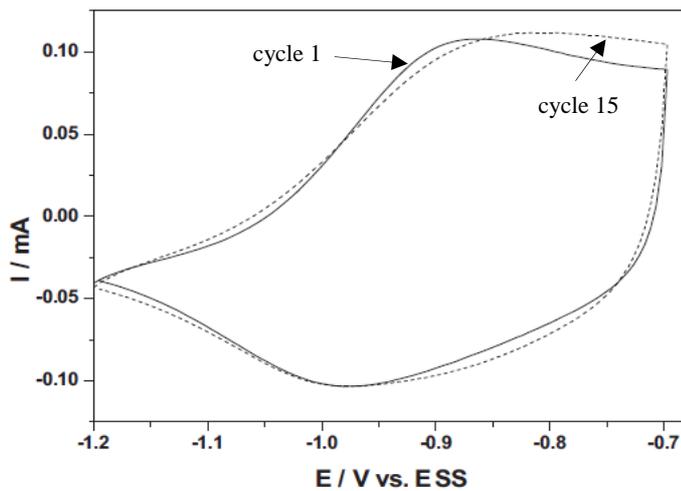
#### VI.6.6. Electrogénération du film

Les films dopés aux anions DS<sup>-</sup> sont électrodéposés en présence ou en l'absence de NPs d'oxyde dans les conditions citées auparavant. Notons que les CV d'électrodépôt sont semblables pour toutes les concentrations d'oxyde (0, 2 et 5 g.L<sup>-1</sup>).

#### VI.6.7. Caractérisation électrochimique classique

L'électroactivité et la stabilité des films obtenus sont testées en les transférant dans un électrolyte aqueux NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Les CV consécutifs observés (figure VI-29) montrent les pics d'oxydation/réduction correspondants au dopage/dédopage du film de PPy. Nous n'avons pas enregistré de changements significatifs dans la forme et l'intensité des pics après plusieurs cycles, ce qui indique que le comportement électrochimique de ces films est suffisamment stable pour les investigations ultérieures d'ac-électrogravimétrie. Il faut souligner que ces mêmes observations sont valides même lorsque des NPs d'oxyde sont incorporées durant l'étape d'électropolymérisation. L'intensité des pics n'est pas altérée de manière significative quelque soit la quantité de NPs de CeO<sub>2</sub> dans la solution d'électrosynthèse et par conséquent dans le film composite.



**Figure. VI.29 :** 1<sup>er</sup> et 15<sup>ème</sup> cycle de la CV du transfert dans une solution aqueuse de NaCl (3%) d'un film composite PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> synthétisé sur quartz.

### VI.6.8. Mesures ac-électrogravimétriques

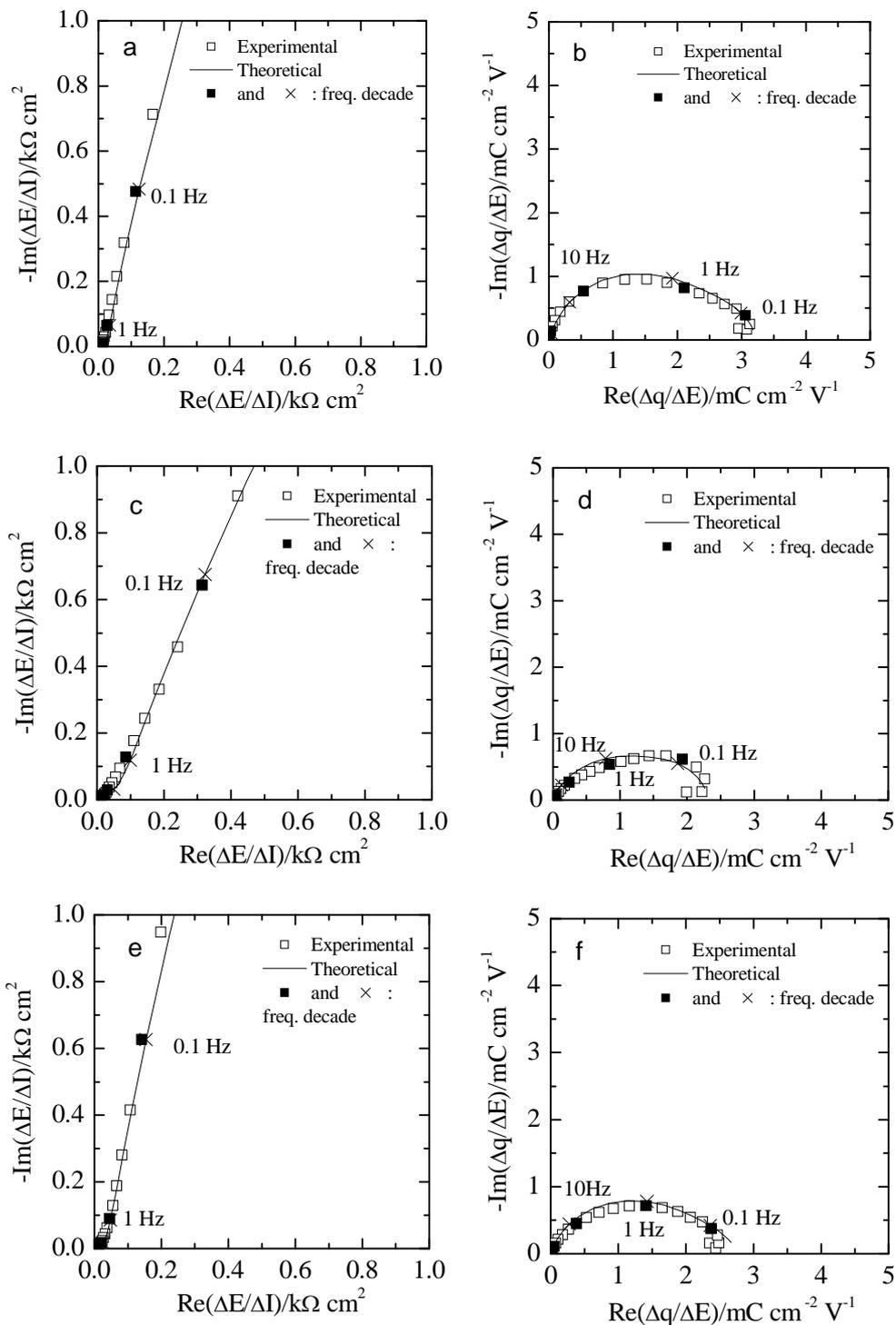
Le comportement d'échange d'ions est exploré par ac-électrogravimétrie dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 M dans un domaine de potentiel allant de -0,6 à -1,1 V/ESS. Dans ce qui suit, nous avons rapporté la procédure d'interprétation des données d'ac-électrogravimétrie pour un potentiel  $E = -1,0$  V/ESS

#### VI.6.8.1. Mesures ac-électrogravimétriques à $E = -1.0$ V/ESS

##### i) Réponse électrochimique

La figure VI-30 montre les résultats enregistrés pour la SIE  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$  et la fonction de transfert charge/potential  $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ , les mesures rapportées sont celles enregistrées à -1,0 V/ESS pour les films PPy/DS (figure VI-30a,b), PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> (2 g/L) (figure VI-30c,d) et PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> (5 g/L)(figure VI-30e,f).

Les fonctions de transfert obtenues expérimentalement et les données simulées à partir du modèle exposé dans la partie théorique (équations (8) et (9)) sont portées sur le même graphe. Un bon accord est constaté entre les deux séries de données (expérimentales et simulées) en termes de forme et de distribution de fréquence.



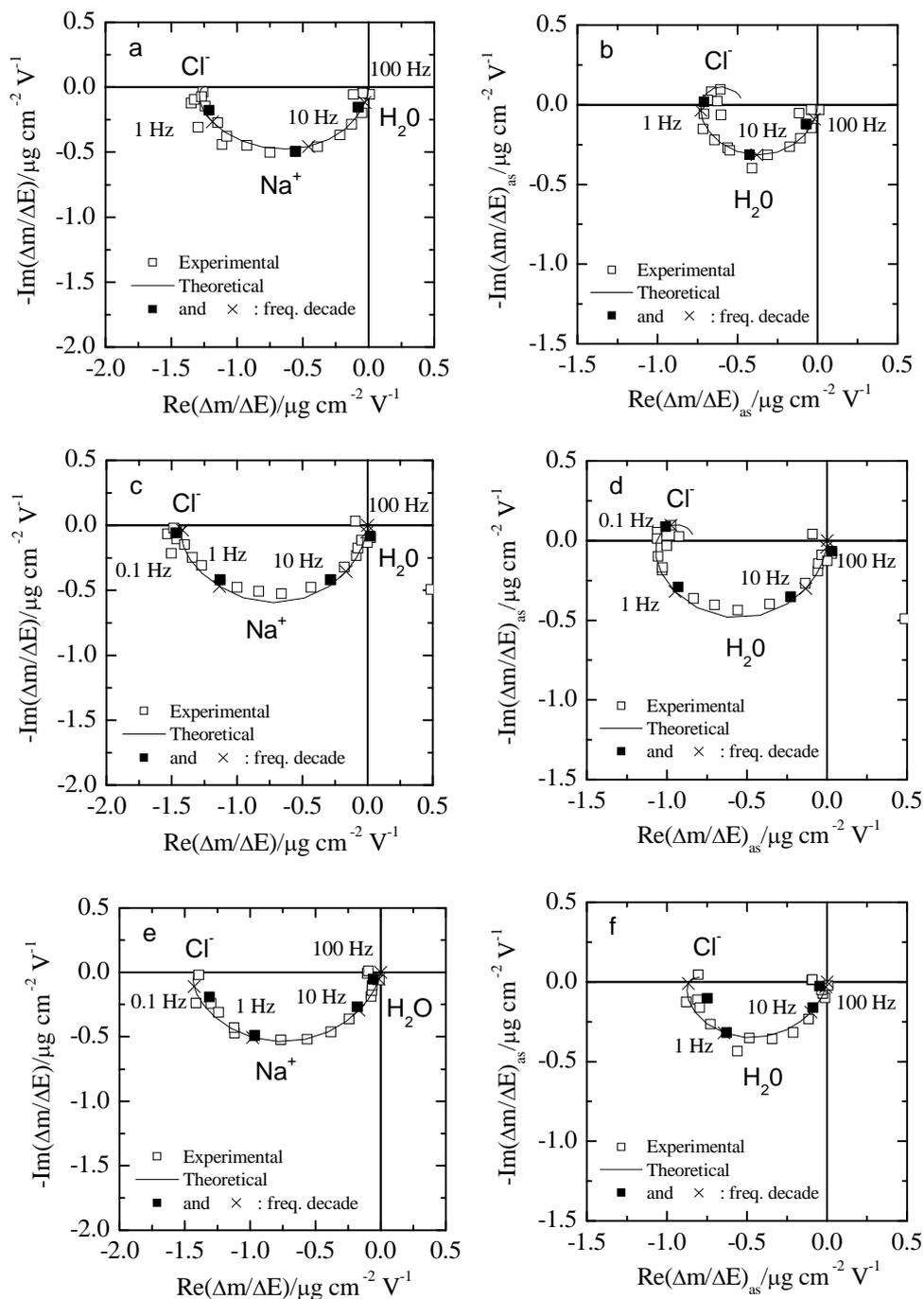
**Figure VI.30 :** Fonctions de transfert  $(\Delta E/\Delta I)(\omega)$  et  $(\Delta q/\Delta E)(\omega)$  mesurées et simulées pour les films PPy-DS (a et b), PPy-DS/CeO<sub>2</sub>(2g.L<sup>-1</sup>) (c et d) et PPy-DS/CeO<sub>2</sub> (5g.L<sup>-1</sup>) (e et f) à -1V/ESS dans NaCl 3%.

L'impédance électrochimique  $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$  (figure VI-30a, c et e) révèle la forme habituelle relative à une électrode bloquante aux ions (ion-blocking electrode) à partir de laquelle il est difficile d'extraire les informations souhaitées. La tendance aux basses fréquences est relative à la réponse d'une réaction parasite simulée en utilisant les équations (8) et (9). Cependant, vu les réponses expérimentales de l'impédance, nous notons que la réponse globale semble être assez constante quelque soit la composition du film. Il est à noter aussi que nous n'avons pas enregistré dans les diagrammes d'impédance une portion linéaire en basses fréquences où la pente serait de 45°. Par conséquent, l'étape limitant la vitesse n'est pas le transport de masse dans le film ou dans la solution, mais plutôt un transfert d'ions à l'interface entre le film et la solution [69]. La fonction de transfert charge/potentiel  $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$  (voir figure VI-30b, d et f) a été calculée expérimentalement en utilisant l'équation (11) qui permet la séparation de la contribution ionique, sans l'identification de l'espèce ionique impliquée. Il est indiqué ici que la contribution de la réaction parasite se déroulant aux basses fréquences a été éliminée pour ne tenir compte que du transfert d'ions. Il semble apparaître deux boucles dans les trois cas, bien qu'il reste difficile d'identifier une nette séparation. En effet, les valeurs des constantes cinétiques correspondant au transfert des ions sont très proches. A ce stade, il est impossible de discerner la contribution de l'anion de celle du cation et de déterminer l'espèce ionique impliquée. Néanmoins, les constantes  $K_i$  et  $G_i$  sont déterminées pour les deux ions (tableau 1) et sont utilisées dans la simulation qui suit.

### ii) Réponse électrogravimétrique

Afin de clarifier la contribution des espèces chargées ou non chargées (solvant), les fonctions de transfert masse/potentiel  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$  sont examinées. Pour montrer l'évolution du transfert ionique en fonction du potentiel, les réponses  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$  à -1,0 V/ESS pour les trois films (0, 2, 5 g.L<sup>-1</sup> de NPs de CeO<sub>2</sub> respectivement) sont portées sur les figures VI.31a, c et e. Pour toutes ces réponses, trois espèces à savoir Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O sont utilisées dans la simulation. Les films PPy/DS ont déjà été étudiés par Gabrielli *et al.* [69]. Au cours de l'oxydation, les anions sont insérés dans le film tandis que les cations et le solvant sont expulsés. Les constantes cinétiques du transfert de cations sont les plus élevées suivies de celle du solvant puis les anions qui interviennent à basses fréquences.

Comme la réponse du film PPy/DS est aussi explorée dans ce travail, nous tenons à signaler que les constantes de transfert des cations, des anions et du solvant libre sont très proches, et les différentes valeurs obtenues ici ne correspondent pas exactement à celles rapportées antérieurement. Ceci peut être attribué à la différence du mode de synthèse, notamment la concentration du SDS et le domaine de potentiel balayé durant la synthèse potentiodynamique du film PPy/DS.



**Figure VI.31** : Fonctions de transfert, mesurées et simulées, de masse  $\Delta m/\Delta E(\omega)$  et partielle anion-solvant dans les films : (PPy-DS) (a et b), PPy-DS/CeO<sub>2</sub> (2 g.L<sup>-1</sup>) (c et d), PPy-DS/CeO<sub>2</sub> (5 g.L<sup>-1</sup>) (e et f) à -1V/ESS dans NaCl 3%. L'épaisseur du film 200nm, les masses molaires : Na<sup>+</sup> : 23 g.mol<sup>-1</sup>, Cl<sup>-</sup> : 35.5 g.mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O : 18 g.mol<sup>-1</sup>

Il est à noter que les contributions de l'anion, du cation et du solvant ne sont pas parfaitement séparées comme le montre la figure VI-31. Pour résoudre ce problème, nous avons calculé les

fonctions de transfert partielle  $\left. \frac{\Delta m}{\Delta E} \right)_{as}(\omega)$  (correspondante à la contribution de l'anion et du

solvant), et  $\left. \frac{\Delta m}{\Delta E} \right)_{cs}(\omega)$  (correspondant à la contribution du cation et du solvant), et ce, pour

séparer ces contributions comme cela a été déjà rapporté [69]. Cette méthode permet d'éliminer la contribution de l'une des espèces chargées, par exemple celle de l'anion ou du cation dans le cas de la participation du cation, de l'anion et du solvant. De plus, la réponse du cation ou de l'anion sera amplifiée dans la fonction de transfert partielle (masse/potentiel) obtenue. Ceci permet une meilleure séparation entre les espèces chargées et le solvant libre.

Ici, seule la fonction de transfert masse/potentiel  $\left. \frac{\Delta m}{\Delta E} \right)_{as}(\omega)$  de l'anion/solvant est

représentée sur la figure VI.31b, d et f pour les trois films. La contribution de  $\text{Na}^+$  est négligée dans la fonction globale de transfert masse/potentiel  $\left. \frac{\Delta m}{\Delta E} \right)(\omega)$ . Pour les trois films, une

boucle est observée aux hautes fréquences dans le 3<sup>ème</sup> quadrant, ce qui indique un transfert dans la même direction que  $\text{Na}^+$  et correspondant au solvant libre. Aux basses fréquences, une petite boucle est observée dans le 4<sup>ème</sup> quadrant. Elle est associée aux  $\text{Cl}^-$  qui se déplacent dans un sens opposé comparé à celui des cations  $\text{Na}^+$  et du solvant, pour un même potentiel.

Cette approche reste unique pour démontrer la contribution de l'anion du moment qu'une petite boucle est observée dans le diagramme global  $\left. \frac{\Delta m}{\Delta E} \right)(\omega)$ . Concernant la réponse de

$\text{H}_2\text{O}$ , le diamètre du demi-cercle est plus petit pour le film PPy/DS comparé aux composites PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$ , synonyme d'une forte contribution de l'eau dans ce cas.

Au potentiel de -1,0 V/ESS, en utilisant les valeurs des constantes  $K_c$ ,  $K_a$ ,  $G_c$  et  $G_a$  calculées à partir des simulations électrochimiques (Figure VI-30 et tableau VI-1) et la masse atomique des trois espèces  $m_c$ ,  $m_a$  et  $m_s$ , les valeurs qui manquent ( $K_s$  et  $G_s$ ) associées au solvant peuvent être estimées. A ce potentiel, pour les trois différents films, la réponse ac-électrogravimétrique est observée dans le 3<sup>ème</sup> quadrant : la contribution de  $\text{H}_2\text{O}$  apparaît aux

hautes fréquences, celle de  $\text{Na}^+$  aux fréquences intermédiaires et celle de  $\text{Cl}^-$  aux basses fréquences. Les valeurs des paramètres-clés  $K_i$  et  $G_i$  pour les 3 espèces sont portées dans le tableau VI-1.

-1 V / ESS	$K_i \times 10^5 / \text{cm.s}^{-1}$			$Rt_i = \frac{1}{FG_i} / \Omega.\text{cm}^2$			$\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right)_{\omega \rightarrow 0} = -\frac{G_i}{K_i} / \text{mmol.cm}^{-3}.\text{V}^{-1}$		
	Ions - solvant	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$
PPy/DS	15,7	2,5	116,0	47,1	1473,0	4,0	1,4	0,3	2,1
PPy/DS / NPs de $\text{CeO}_2$ (2 g.dm <sup>-3</sup> )	6,4	1,4	27,0	175,7	2585,0	11,8	0,9	0,3	3,2
PPy/DS/ NPs de $\text{CeO}_2$ (5 g.dm <sup>-3</sup> )	11,3	1,5	11,6	80,3	2200,0	28,7	1,1	0,3	3,1

**Tableau VI-1 :** Valeurs des paramètres  $K_i$ ,  $Rt_i$  et  $-G_i/K_i$  calculées à partir de l'ac-électrogravimétrie à -1V/ESS, dans NaCl 3% pour les trois films

Les valeurs de  $K_i$  sont cohérentes avec la vitesse de transfert associées aux trois espèces, i.e  $K_s > K_c > K_a$ . Dans le cas du film PPy/DS, les valeurs  $K_i$  sont supérieures à celles calculées pour les films contenant des NPs de  $\text{CeO}_2$ . Ces résultats démontrent qualitativement une différence de comportement d'échange ionique entre les films PPy/DS et PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$ .

L'autre paramètre intéressant qu'est la résistance de transfert ionique  $Rt_i$  peut être estimé en utilisant les valeurs de  $G_i$  et la relation  $Rt_i = \frac{1}{FG_i}$ . Pour tous les films, le transfert de  $\text{H}_2\text{O}$  est

le plus facile puisque les valeurs de  $Rt_{\text{H}_2\text{O}}$  sont les plus petites. Le transfert de  $\text{Cl}^-$  caractérisé par  $Rt_{\text{Cl}^-}$  présente les valeurs les plus élevées surtout dans les films composites. Par conséquent, son transfert est plus difficile et plus lent dans les couches de composites. L'autre

variable intéressante est la fonction de transfert concentration/potentiel  $\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right)_{\omega \rightarrow 0}$  qui peut être

décrite comme la variation de concentration relative aux espèces individuelles en fonction du

potentiel. Cette quantité peut être estimée en utilisant la relation  $\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right)_{\omega \rightarrow 0} = -\frac{G_i}{K_i}$ . A partir

du tableau VI-1, dans le cas du film PPy/DS, la contribution de  $\text{H}_2\text{O}$  est prédominante, suivie de  $\text{Na}^+$  puis finalement, et en faible quantité de  $\text{Cl}^-$ . Dans le cas des 2 films composites, ce rapport reste constant pour  $\text{Cl}^-$ , il diminue légèrement pour  $\text{Na}^+$  et devient plus important pour

H<sub>2</sub>O. Une structure plus poreuse peut être envisagée dans le cas des matériaux composites, ce qui favorise le transfert de H<sub>2</sub>O après un saut de potentiel.

### VI.6.8.2. Variation des paramètres clé en fonction du potentiel appliqué

Pour toutes les valeurs de potentiel du domaine exploré, les paramètres  $K_i$  et  $R_{t_i}$  sont déterminés selon la procédure décrite auparavant pour  $E = -1,0$  V/ESS.

Les valeurs sont portées dans la figure VI-32. Pour la contribution de Na<sup>+</sup> (figure VI-32a), deux domaines peuvent être distingués en termes de vitesse de transfert :

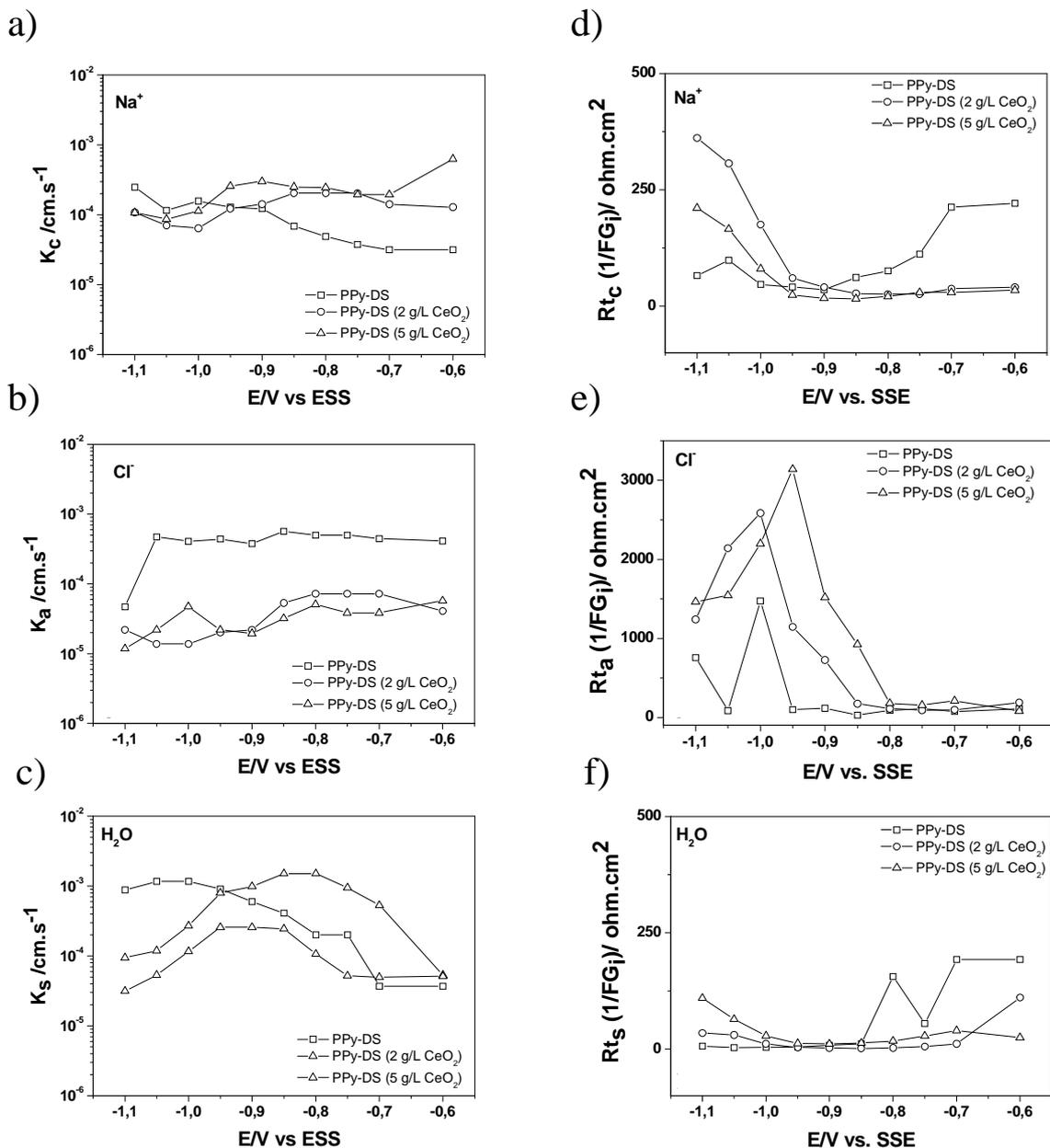


Figure VI.32 : Valeurs des paramètres cinétique  $K_i$  (a, c et e) et  $R_{t_i}$  ( $\Omega\text{cm}^2$ ) (b, d et f) en fonction du potentiel pour les films PPy/DS, PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> (2 g.L<sup>-1</sup>) et PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> (5 g.L<sup>-1</sup>)

Dans la région cathodique i.e. des potentiels inférieurs à -1V/ESS, le transfert de  $\text{Na}^+$  est plus rapide pour PPy-DS, par contre, il est plus rapide dans la région anodique, i.e. celle des potentiels supérieurs à -0,9 V/ESS pour les films composites PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$ . Dans le cas de  $\text{Cl}^-$ , la cinétique du transfert est indépendante du potentiel et demeure plus rapide dans le cas du film PPy/DS (figure VI-32b). Pour le solvant libre, le tracé de l'influence du potentiel sur les valeurs de  $K_s$  montre des courbes sous forme de cloches pour PPy/DS/ $\text{CeO}_2$  et une tendance décroissante pour PPy/DS. (figure VI-32c). Il y a également deux domaines différents pour les valeurs de la résistance de transfert de charge pour  $\text{Na}^+$  (figure VI-32d). Pour le film PPy/DS, le transfert de  $\text{Na}^+$  est plus rapide dans le domaine cathodique situé avant -0,8 V/ESS, que dans le domaine anodique situé au-delà de cette valeur. Dans les films contenant des NPs de  $\text{CeO}_2$  (figure VI-32d), un comportement contraire est observé à un potentiel seuil de -0,85 V/ESS. Le transfert des ions  $\text{Cl}^-$  présente des valeurs élevées dans le cas des films composites. Ceci est prononcé dans la région cathodique située avant -0,8 V/ESS. Ainsi, le transfert des  $\text{Cl}^-$  est plus difficile et plus lent pour les films composites (voir figure VI-32b et e).

### ***VI.6.8.3. Evolution de la concentration relative $\Delta C_i$ de chaque espèce en fonction du potentiel***

Pour quantifier le rôle de chaque espèce,  $\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right|_{\omega \rightarrow 0}$  est estimé en fonction du potentiel. Il a

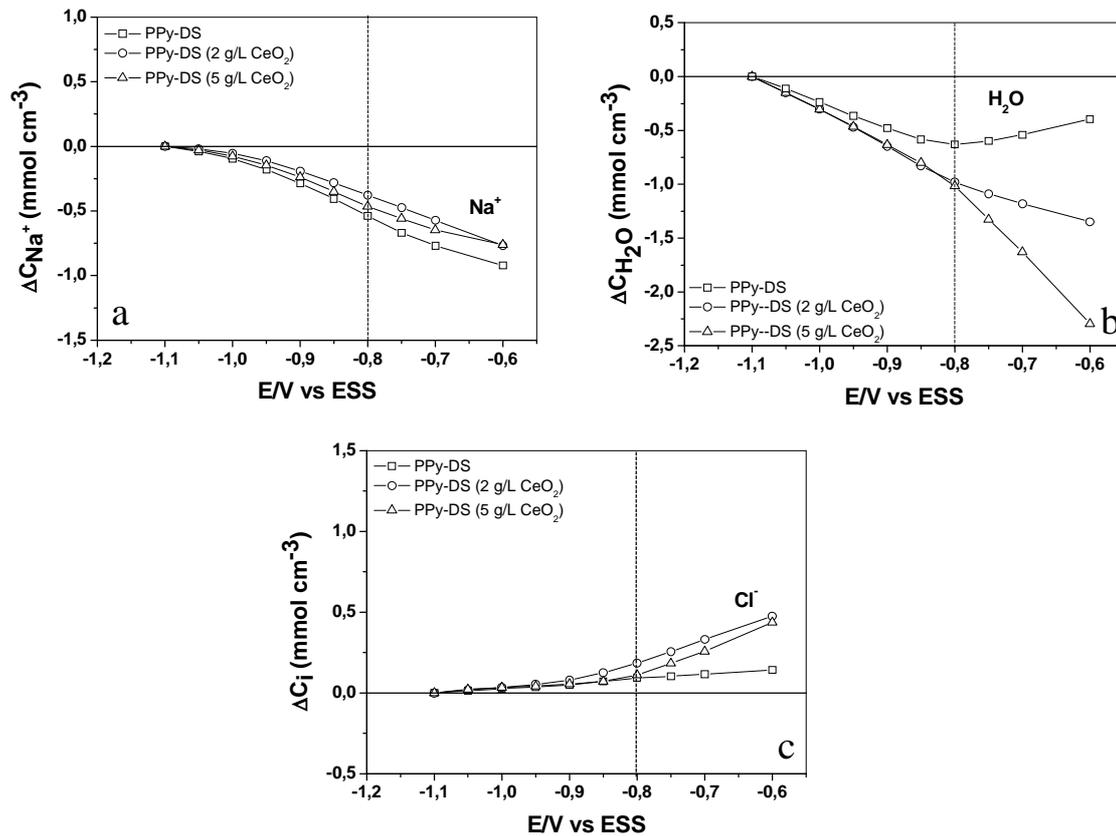
été démontré qu'aux basses fréquences  $\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right|_{\omega \rightarrow 0}$  devient  $\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right|_{\omega \rightarrow 0} = -\frac{G_i}{K_i}$  (les valeurs

de  $K_i$  and  $G_i$  sont tirées à partir de la simulation des données des figures VI-30 et VI-31) [66-

68]. L'intégration de  $\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta E} \right|_{\omega \rightarrow 0}$  en fonction du potentiel donne l'isotherme d'insertion.

La figure VI-33 présente la variation des concentrations relatives  $\Delta C_{\text{Na}^+}$ ,  $\Delta C_{\text{Cl}^-}$  et  $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Les valeurs de  $\Delta C_{Na^+}$  pour le film PPy dopé aux anions DS<sup>-</sup>, avec et sans NPs de CeO<sub>2</sub>, ne présente pas une différence remarquable.  $\Delta C_{Na^+}$  diminue, ce qui indique l'expulsion de Na<sup>+</sup> durant l'oxydation (figure VI-33a).



**Figure VI.33 :** Variation des concentrations relatives ( $\Delta C_i$ ) de (a) Na<sup>+</sup>, (b) H<sub>2</sub>O et (c) Cl<sup>-</sup> en fonction du potentiel pour les films PPy/DS, PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> (2 g.L<sup>-1</sup>) et PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub> (5 g.L<sup>-1</sup>).

Bien qu'un transfert légèrement rapide de Na<sup>+</sup> soit observé dans le film PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub>, on peut observer qu'à E = -0,8 V/ESS, par exemple,  $\Delta C_{Na^+}$  devient très proche pour les trois films étudiés. La quantité totale de H<sub>2</sub>O impliquée indirectement dans le processus de transfert de charge augmente lorsque le film contient les NPs de CeO<sub>2</sub>. La quantité d'eau augmente en fonction de la teneur en NPs dans le matériau composite (figure VI-33b). Ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation du volume poreux au sein du film polymère en raison des NPs incorporées. Plus intéressant encore, les valeurs de  $\Delta C_{Cl^-}$  pour PPy/DS/NPs

de  $\text{CeO}_2$  ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ) et PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$  ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ) sont environ trois fois plus grandes que dans le film PPy/DS (figure VI-33c). L'étude cinétique discutée plus haut a montré que le transfert des ions  $\text{Cl}^-$  dans PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$  est plus lent comparé à PPy/DS. Bien que la cinétique soit lente en présence des NPs, la quantité totale de  $\text{Cl}^-$  insérés dans les matériaux composites durant l'oxydation est sensiblement supérieure à celle incorporée dans les films sans NPs.

D'autres expériences sont en cours de réalisation pour obtenir de plus amples informations pour expliquer les raisons de la différence de perméabilité vis-à-vis de  $\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Cl}^-$  de nos films, en présence et en l'absence des NPs de  $\text{CeO}_2$ . Une des explications possibles serait basée sur un effet prévisible de l'incorporation des NPs de  $\text{CeO}_2$  sur la porosité de tels films. Une autre suggestion intéressante serait l'effet électrocatalytique de  $\text{CeO}_2$  vis-à-vis de la réaction de l'oxydation de l'eau [77] ayant pour résultat la consommation de l'eau et la production de protons qui peut augmenter (accélérer) le transfert d'eau et de chlorure à l'interface film/solution aux potentiels anodiques pour les films composites PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$ .

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'incorporation des NPs de  $\text{CeO}_2$  affecte sensiblement le comportement d'échange ionique du film dopé aux anions  $\text{DS}^-$  au cours des processus de dopage/dédopage électrochimique, comme le montrent les mesures d'ac-électrogravimétrie, mais pas leur comportement électrochimique observé par voltampérométrie cyclique utilisée pour l'électrodépôt et le transfert dans une solution électrolytique aqueuse sans monomère. Dans ce dernier cas, quelle que soit la teneur en NPs, durant l'oxydation électrochimique du film, l'anion  $\text{Cl}^-$  et le cation  $\text{Na}^+$  sont réellement insérés et expulsés du film, respectivement. De plus, le solvant libre est systématiquement expulsé (comme  $\text{Na}^+$ ) durant l'oxydation du film PPy/DS mais cela n'est pas observé à des potentiels anodiques en présence des nanoparticules d'oxyde de cérium dans les films.

Une influence majeure des NPs de  $\text{CeO}_2$  est également constatée sur les vitesses de transfert d'ions et de molécules de solvant. Lorsque la teneur en NPs de  $\text{CeO}_2$  augmente, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont échangés plus rapidement et plus lentement respectivement. A la fin, les  $\text{Cl}^-$  sont échangés en grandes quantités dans les films contenant les NPs d'oxyde. Toutes ces observations indiquent que l'incorporation de NPs de  $\text{CeO}_2$  augmente la perméabilité des

films fins PPy/DS vis-à-vis des ions  $\text{Cl}^-$  en termes de quantités transférées mais pas de cinétique.

### ***Conclusion***

Ce chapitre a été dédié à l'application des films composites PPy/DS/NPs de  $\text{CeO}_2$  à la protection du fer contre la corrosion, puis à l'interprétation des résultats obtenus par l'étude des transferts d'ions à l'interface film/électrolyte par ac-électrogravimétrie.

Notre point de départ était les résultats rapportés dans la thèse de Hien [42]. Nous avons ainsi exploité ses conditions optimisées (courant, potentiel, concentrations, température...) et poursuivi l'exploration en introduisant des NPs de  $\text{CeO}_2$  au lieu de particules d'oxyde de fer.

Dans la seconde étape, nous avons introduit dans une deuxième couche de PPy dopée aux gros anions  $\text{DS}^-$ , des NPs de  $\text{CeO}_2$ , afin d'estimer leur effet. Les tests de corrosion ont permis de mettre en évidence une nette amélioration de la durée de protection. Cependant, les courbes d'évolution du PCO en fonction du temps révèlent un nombre important de piquurations dues à l'insertion des chlorures. Une augmentation de la porosité de la couche externe contenant les NPs est vraisemblablement à l'origine de ce comportement mais la présence de l'oxyde a néanmoins contribué positivement au maintien de l'état conducteur du polymère et à la re-passivation du substrat. Le temps de protection du fer par un film dont la deuxième couche a été électrodéposé à partir d'une solution contenant  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de NPs, par exemple, est multiplié par un facteur de 4,5.

Pour réduire la porosité de la couche externe, nous avons électrodéposé une troisième couche de PPy dopée aux anions  $\text{DS}^-$  mais dépourvue de NPs. Les résultats obtenus sont intéressants et très prometteurs. La durée de protection a alors atteint une valeur remarquable proche d'une année. L'étude par ac-électrogravimétrie a permis l'étude du mouvement des espèces électroactives à travers l'interface film/électrolyte. Les différents paramètres cinétiques et les variations de concentrations permettant de caractériser les transferts de matière liés à l'anion, au cation et au solvant à l'interface film/solution ont été déterminés et ils ont permis d'expliquer les performances de nos revêtements anti-corrosion à trois couches, déjà mises en

évidence par le biais de nos tests de corrosion en eau de mer artificielle, par rapport à celles de revêtements ne comprenant que deux couches.

### **Références:**

- [1] J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 113 (2000) 19
- [2] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.* 36 (1990) 139
- [3] M. Liess, D. Cinn, D. Petelenz, J. Janata, *Thin Solid Films* 286 (1996) 252
- [4] S. Koul, R. Chandra, S.K. Dhawan, *Polymer* 41 (2000) 9305
- [5] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Tranh, C. Deslouis, *J. Solid state. Electrochem.* 11 (2007) 1013
- [6] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 105
- [7] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, C. Deslouis, *J. Electrochem. Soc* 149 (2002) B560
- [8] O. Zubillaga, F.J. Cano, I. Azkarate, I.S. Molchan, G.E. Thompson, A.M. Cabral, P.J. Morais, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5936
- [9] D.M. Lenz, C.A. Ferreira, M. Delamar, *Synth. Met.* 126 (2002) 179
- [10] Y. Zhu, J.O. Iroh, *J. Adv. Mater.* 34 (4) (2002) 16
- [11] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 35
- [12] D.E. Tallman, K.L. Levine, C. Siripiom, V.G. Gelling, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5452
- [13] J. Tamm, A. Alumaa, T. Slik, V. Sammelselg, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 149
- [14] V. Misoška, J. Ding, J.M. Davey, W.E. Price, S.F. Ralph, G.C. Wallace, *Polymer* 42 (2001) 8571
- [15] S. Radhakrishnan, A. Adhikari, D.K. Awasthi, *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 518
- [16] C.A. Ferreira, S. Aciyach, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1801
- [17] M. Schirmeisen, F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 401

- [18] P. Hulser, F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 596
- [19] C.B. Breslin, A.M. Fenelon, K.G. Conroy, *Mater. Des.* 26 (2005) 233
- [20] I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3249
- [21] P. Oco'n, A.B. Cristobal, P. Herraste, E. Fatas, *Corros. Sci.* 47 (2005) 649
- [22] F. Beck, P. Hulser, R. Michaelis, *Bull. Electrochem.* 8 (1992) 35
- [23] F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger, *J. Electrochim. Acta* 39 (1994) 229
- [24] M.G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, *Prog. Org. Coatings* 60 (2007) 178
- [25] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 35
- [26] J.O. Iroh, W. Su, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 15
- [27] W. Su, J.O. Iroh, *Synth. Met.* 114 (2000) 225
- [28] N.M. Martyak, P. McAndrew, J.E. McCaskie, J. Dijon, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 3 (2002) 345
- [29] S.U. Rahman, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3035
- [30] T. Van Schaftinghen, C. Deslouis, A. Hubin, H. Terryn, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1695
- [31] A.M. Fenelon, C.B. Breslin, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 264
- [32] J. Petitjean, S. Aeiyaeh, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* 478 (1999) 92
- [33] A.C. Cascalheira, A.S. Viana, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5783
- [34] J.I. Martins, T.C. Reis, M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2361
- [35] M. Bazzaoui, J.I. Martins, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, M.C. Nunes, L. Martins, *Thin Solid Films* 485 (2005) 155
- [36] J. Bonastre, P. Garce's, F. Huerta, C. Quijada, L.G. Andio'n, F. Cases, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1122
- [37] G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.-J. Adler, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3216
- [38] C.A. Ferreira, B. Zaid, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze, in: P.C. Lacaze (Ed.), *Organic Coatings*, AIP Press, Woodbury, New York, 1996, pp. 159
- [39] M. Bazzaoui, L. Martins, E.A. Bazzaoui, J.I. Martins, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 18
- [40] J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, L. Martins, *Synth. Met* 129 (2002) 221

- [41] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4259
- [42] H. Nguyen Thi Le, *Thèse de doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie (France) Décembre 2002*
- [43] L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry, McGraw Hill Book, Company Inc, London, 1963*
- [44] D. Thierry, D. Persson, C. Legraf, N. Boucherit, A. Hugo-Le Goff, *Corros. Sci.* 32 (1991) 273
- [45] I.C.G. Thanos, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 811
- [46] J. Petitjean, S. Aeiyaich, C.A. Ferreira, P.C. Lacaze, *J. Electrochem. Soc* 142 (1995) 136
- [47] M. Bazzaoui, *Thèse de Doctorat, Univ. Porto (Portugal) Septembre 2002*
- [48] W. Su, J.O. Iroh, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2173
- [49] N.V. Krstajic, B.N. Grgur, S.M. Jovanovic, M.V. Vojnovic, *Electrochim. Acta* 41 (1997) 1685
- [50] N.T.L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1747
- [51a] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis and Q. Le Xuan, *11th Asian Pacific Corrosion Control Conference Proceedings. 1 (1999) 88*
- [51b] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, and C. Deslouis, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B560-B566
- [52] A. Michalik, M. Rohwerder, Conducting polymers for corrosion protection: a critical view, *Z. Phys. Chemie*, 219 (2005) 1547
- [53] A. Cook, A. Gabriel, D. Siew, N. Laycock, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 133
- [54] M. Kendig, M. Hon, L. Warren, 'smart corrosion inhibition coatings, *Prog. Org. Coatings* 47 (2003) 183
- [55] J.N. Barisci, T.W. Lewis, G.M. Spinks, C.O. Too, G.G. Wallace, *J. Intel. Mat. Syst. Str* 9 (1998) 723
- [56] S. De Souza, J.E. Pereira da Silva, S.I. Cordoba de Torresi, M.L.A. Temperini, M.R. Torresi, *Electrochem. Solid-State Lett* 4 (2001) B 27
- [57] C. Weidlich, K-M. Mangold, K. Kuttner, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547
- [58] R. Hasanov, S. Bilgic, *Prog. Org. Coatings.* 64 (2009) 435
- [59] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1257
- [60] I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Corros. Sci* 49 (2007) 2210

- [61] T. Komura, S. Goisihara, T. Yamaguti, K. Takahasi, *J. Electroanal. Chem* 456 (1998) 121
- [62] R. Vera, R. Schrebler, P. Grez, H. Romero, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 853
- [63] I.L. Lehr, S.B. Saidman, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 1152
- [64] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3442
- [65] R. Vera, R. Schrebler, P. Grez, H. Romero, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 853
- [66] L.T.T. Kim, C. Gabrielli, A. Pailleret, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3516
- [67] L.T.T. Kim, C. Gabrielli, A. Pailleret, H. Perrot, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14(11) (2011) F9-F11.
- [68] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3182
- [69] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3192
- [70] C. Gabrielli, H. Perrot, in: *M. Schlesinger (Ed.), Modern Aspects of Electrochemistry No.44, Modeling and Numerical Simulations II, Springer, 2009, Chap. 5*
- [71] O. Sel, L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, C. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) F69
- [72] L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, H. Perrot, *Langmuir* 28 (2012) 13746
- [73] O. Sel, L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, *Langmuir* 29 (2013), 13665
- [74] C. Benmouhoub, J. Agrisuelas, N. Benbrahim, F. Pillier, C. Gabrielli, A. Kadri, A. Pailleret, H. Perrot, O. Sel, *Electrochim. Acta* 145 (2014) 270
- [75] C. Janáky, B. Endrodi, O. Berkesi, C. Visy, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 19338
- [76] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 87 (3) (2000) 1318
- [77] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, *J. Mol. Catal. A* 161(1/2) (2000) 105

---

*CONCLUSION GENERALE*

---

### *Conclusion générale*

Le présent travail a été consacré à la synthèse électrochimique d'un matériau nanocomposite polypyrrole/nanoparticules de CeO<sub>2</sub>. Par la suite, nous avons abordé une application importante de ce matériau, à savoir la protection du fer contre la corrosion.

Dans une première étape, nous avons synthétisé des NPs de CeO<sub>2</sub> par voie de précipitation. Cette méthode est simple et pratique et elle offre une multitude de choix sur les caractéristiques du produit final. Plusieurs paramètres tels que la nature du solvant, sa composition et la calcination entrent en jeu dans l'optimisation et le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules. Le choix judicieux de ces paramètres permet d'accomplir une synthèse très contrôlée et reproductible de matériaux ayant les propriétés recherchées.

Dans une seconde étape, nous avons étudié la faisabilité de l'élaboration par voie électrochimique de films composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>. L'incorporation des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> a été réalisée par voie directe à partir d'une solution aqueuse électrolytique et colloïdale contenant ces dernières. Au cours de ces synthèses, nous avons balayé différentes conditions expérimentales, à savoir les techniques électrochimiques de synthèse (mode potentiostatique ou potentiodynamique), différentes épaisseurs et différents teneurs en oxyde, différents pH et différents milieux électrolytiques.

L'ensemble des techniques de caractérisations utilisées montrent que le contact intime des deux composantes PPy et CeO<sub>2</sub> (organique-inorganique) ne perturbe pas ni le comportement électrochimique, ni le transfert de charge, ni l'état de dopage, ni la stabilité des matériaux composites obtenus par rapport à ce qui est attendu pour une matrice de polypyrrole.

L'introduction d'un tensioactif et la maîtrise du pH dans le milieu de synthèse ont permis d'atténuer le problème d'agrégation des NPs d'oxyde de cérium, ainsi donc que l'instabilité du milieu de synthèse, et d'améliorer leur distribution au sein du film composite. De plus, le comportement électrochimique des films dopés par des anions DS<sup>-</sup> volumineux indique que ces films semblent être majoritairement échangeurs de cation, ce qui constitue un élément-clé et une propriété importante dans le domaine d'application escompté, à savoir la protection contre la corrosion dans l'eau de mer artificielle, un milieu aqueux contenant des anions Cl<sup>-</sup> agressifs.

Au cours de l'étude de la réactivité existant au sein des solutions de synthèse, un phénomène d'adsorption du tensioactif (SDS) sur la surface de l'oxyde de cérium a été mis en évidence par deux techniques différentes, à savoir la spectrophotométrie UV-vis et l'électrode spécifique aux ions  $DS^-$ . En absence du monomère, l'étude a été réalisée, malgré quelques difficultés liées notamment à l'instabilité des solutions colloïdales dans la partie UV-vis, et à la formation d'un milieu micellaire pour l'électrode spécifique. Elle a été qualitative et semi-quantitative et nous a permis de conclure les points suivants :

- L'étude par UV a révélé que la formation des couches d'adsorption (monocouche ou bicouche) influe sensiblement sur l'absorbance de l'oxyde. De plus, nous démontrons que le tensioactif (SDS) introduit favorise, en plus d'une meilleure dispersion, la stabilisation des suspensions.

- L'électrode spécifique aux anions  $DS^-$  a permis de quantifier la concentration de  $DS^-$  non-adsorbé, et ainsi, les fractions libres et adsorbées. L'isotherme d'adsorption identifiée dans notre cas semble vérifier le modèle de Freundlich.

En présence du monomère, nous avons observé l'amorçage d'une polymérisation chimique du pyrrole à la surface des nanoparticules de  $CeO_2$ . Compte tenu des résultats obtenus avec l'ensemble des différentes techniques d'investigation, nous pouvons conclure que le mécanisme de la polymérisation chimique du pyrrole en présence de l'oxyde de cérium dépend de la composition du milieu réactionnel (nature de l'anion dopant, pH). La cinétique de la polymérisation est fortement influencée par le pH du milieu : dans un milieu acide, l'hydrolyse de l'oxyde favorise la production de  $Ce^{4+}$  qui à son tour se réduit au profit d'une augmentation de la vitesse d'oxydation du pyrrole. Dans un milieu contenant un tensioactif, la cinétique est plutôt lente, la réaction s'effectue sans dissolution de l'oxyde (sans changement de degré d'oxydation du Ce). La couche d'adsorption formée constitue une couche intercalaire entre l'oxyde et le monomère, ce qui favorise le développement de la structure cœur/coquille mise en évidence par MET et Raman. Les résultats de l'analyse XPS corroborent aussi bien nos observations UV-Vis que les clichés MET. Nous retrouvons bien le signal  $Ce3d$  associé à un cérium trivalent ( $Ce^{3+}$ ) pour le composite en poudre synthétisé dans un milieu oxalate, tandis que le cérium conserve sa tétravalence  $Ce^{4+}$  pour le composite en poudre obtenu en milieu SDS.

Dans la dernière partie, nous avons développé l'application de films composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> à la protection du fer contre la corrosion dans un milieu aqueux NaCl 3%.

Les résultats des tests de corrosion réalisés sont remarquables. En effet, nos films composites, et plus particulièrement les films comportant trois couches (PPy/oxalate//PPy/DS/NPs de CeO<sub>2</sub>//PPy/DS<sup>-</sup>), ont démontré un pouvoir exceptionnel puisqu'ils protègent le fer durant près d'un an, ce qui est extraordinaire, compte-tenu du milieu très corrosif utilisé pour ces tests qu'est l'eau de mer artificielle.

L'étude des échanges ioniques par la technique d'ac-électrogravimétrie a démontré que nos films dopés par des anions DS<sup>-</sup> sont majoritairement échangeurs de cations, même si une faible quantité de chlorures est également échangée, ce qui prolonge leur durée de vie même dans un milieu très corrosif. Cette technique a également permis d'observer que l'incorporation de NPs de CeO<sub>2</sub> dans une matrice de PPy confère à celle-ci une plus grande porosité, et donc une plus grande perméabilité aux ions chlorures, ce qui justifie pleinement que les architectures à trois couches mentionnées ci-dessus offrent les meilleures performances en termes de durée de protection contre la corrosion.

En perspective, il serait intéressant d'effectuer des mesures d'impédance électrochimiques (SIE) en parallèle aux suivis temporels du potentiel en circuit ouvert réalisés pendant les tests de corrosion. Cette technique ainsi que des suivis réalisés à l'aide d'une technique électrochimique locale de la surface du film composite durant les tests de corrosion pourraient être d'une grande utilité pour mieux comprendre la contribution des NPs de CeO<sub>2</sub> dans le mécanisme de protection. Notons également que nos matériaux composites PPy/NPs de CeO<sub>2</sub> constituent des candidats prometteurs pour d'autres grands domaines d'applications, comme par exemple celui de la photo-électrocatalyse. Enfin, nous envisageons également d'élaborer des films composites dans lesquels des couches de polypyrrole et des couches minces d'oxyde de cérium seront superposés alternativement par voie électrochimique.

## Résumé

L'objectif du présent travail est la synthèse électrochimique de matériaux composites à base de films d'un polymère conducteur, le polypyrrole et des nanoparticules d'oxyde de cérium (PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>). Ce composite a été testé comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer dans un milieu NaCl 3%. Dans une première étape, nous avons synthétisé les nanoparticules (NPs) de CeO<sub>2</sub> par voie de précipitation, qui s'avère une méthode très adéquate et facile à mettre en œuvre. Les NPs obtenues ont été caractérisées MET, DRX et BET. L'ensemble de ces techniques révèlent des particules bien cristallisées et de taille nanométrique comprise entre 8 et 20 nm, selon les conditions explorées (effet du solvant et de la calcination). Dans une seconde étape, nous avons réalisé des dépôts, par voie électrochimique, de composites (PPy/NPs de CeO<sub>2</sub>) sur des supports différents. Plusieurs conditions de synthèse ont été explorées durant ces synthèses. Les différents moyens d'analyse ont montré que l'incorporation des NPs d'oxyde dans la matrice polymérique n'a pas altéré le processus de synthèse ni l'état de dopage des films. L'introduction d'un tensioactif a amélioré considérablement la distribution tridimensionnelle des NPs ainsi que la propriété d'échange ionique. Des composites PPy/CeO<sub>2</sub> ont été aussi synthétisés par voie chimique et caractérisés par des techniques qui affirment bien que ces composites possèdent une structure de type core/shell où le cœur est constitué de NPs de CeO<sub>2</sub> enveloppés par une fine coquille de PPy. Dans la dernière partie, nous avons développé l'application du film composite PPy/CeO<sub>2</sub> dans la protection du fer contre la corrosion dans un milieu NaCl 3%. Les résultats de tests de corrosion obtenus sont très prometteurs. En effet, nos films composites ont démontré un pouvoir exceptionnel de protection, notamment les films comportant trois couches (PPy/oxalate/DS-CeO<sub>2</sub>/DS<sup>-</sup>) qui protègent durant plusieurs mois. L'étude des échanges ioniques par la technique ac-électrogravimétrie a démontré que nos films dopés au gros anion (DS<sup>-</sup>) sont majoritairement échangeurs de cations et une faible quantité de chlorures est échangée, ce qui prolonge leur durée de vie même dans un milieu très corrosif.

Mots clés : Composites, polymères conducteurs, nanoparticules de CeO<sub>2</sub>, électrodépôt, tensioactif, corrosion.

## Abstract

The objective of this work is the electrochemical synthesis of composite materials containing films of a conducting polymer (polypyrrole) and an incorporated distribution of cerium oxide nanoparticles (PPy/CeO<sub>2</sub> NPs). This composite was tested as a protective coating against iron corrosion in a NaCl 3% medium. In a first stage, we synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles in a precipitation way, which proves to be a very adequate method and easy to implement. The obtained NPs were characterized by MET, DRX and BET method. The whole of these techniques reveal that the particles are well crystallized and of nanometric size ranging between 8 and 20 nm, according to explored conditions (solvent and the calcination effect). In a second stage, we carried out electrochemical deposits of composites (PPy/NPs of CeO<sub>2</sub>) on different supports. Several synthesis conditions were explored during this synthesis. The various analysis techniques showed that the incorporation of oxide NPs in the polymeric matrix did deteriorate neither the synthesis process nor the doping state of the films. The introduction of a surfactant improved considerably the three-dimensional distribution of NPs as well as the ionic exchange property. PPy/NPs of CeO<sub>2</sub> Composites were also synthesized in a chemical way and characterized by different techniques which affirm that these composites have a core/shell structure, where the core is formed by CeO<sub>2</sub> NPs, wrapped by a fine shell of PPy. In the last part, we developed an application of this composite in the protection of iron against corrosion in a NaCl 3% medium. The results of the obtained corrosion tests are very promising. Indeed, our composite films showed an exceptional anticorrosive capacity, in particular those comprising three layers (PPy/oxalate/DS-NPs of CeO<sub>2</sub>/DS<sup>-</sup>) which resist during several months. The study of the ionic exchanges by the ac-electrogravimetry technique showed that our films doped with a large anion (DS<sup>-</sup>) are mainly cation-exchanger and just a small quantity of chloride is exchanged. This extends their life span even in a very corrosive medium.

Key words: Composites, conducting polymers, CeO<sub>2</sub> nanoparticles, electrodeposition, surfactant, corrosion.