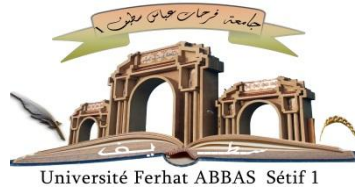


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1**  
**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**  
**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Génie Electrochimique**

**Par**

**MEKHICHE Lila**

**THÈME**

**Synthèse et analyse des propriétés électrochimiques d'un  
matériau composite (Polyaniline, nanotubes de carbone) / CdTe –  
utilisation comme revêtement anti-corrosif de l'acier XC70**

Soutenue le 04/02/2023 devant le Jury :

DOUADI Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif1	Président
MAOUCHE Naima	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif1	Directeur de thèse
NESSARK Belkacem	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur de thèse
FERKHI Mosbah	Professeur	Univ. Jijel	Examineur
HALLADJA Sabrina	Professeur	Univ. Skikda	Examineur
FERKOUS Hana	MCA	Univ. Skikda	Examineur
TOUKAL Linda	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

## Dédicaces

*Je dédie ce mémoire :*

- *A toi mon père qui as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et je ferai toujours de mon mieux pour être source de ta fierté. Qu'Allah, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé et bonheur.*
- *A toi maman qui m'as comblé de tendresse et d'affection tout au long de ma vie. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études.*
- *A mes chères sœurs.*
- *A mes frères*
- *A mes nièces et neveux*
- *A tous mes amis...*

*MERCI à vous tous !*

*LILA*

## Remerciements

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.*

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

*Messieurs et Dames les jurys :*

*Professeur M. FERKHI, S. HALADJA, H. FERKOUS qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements anticipés d'avoir acceptés de juger mon travail.*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Pr. NAIMA MAOUCHE et mon co-encadreur Pr. NESSARK BELKACEM pour la confiance et l'intérêt qu'ils m'ont témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour leurs aides si précieuses et leurs conseils pertinents.*

*Je tiens à remercier également Docteur L. TOUKAL pour le temps qu'elle m'a sacrifiée, mon cher frère mouhoub pour son aide, mes chers parents, ma famille et mon amie Sabrine pour son soutien moral. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance*

*Je tiens à remercier également l'équipe de Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM),*

*MERCI de tout mon cœur !*

*LILA MEKJICHE*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	01
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	06
I.1 Polymères conducteurs.....	06
I.1.1 Généralités et historique .....	06
I.1.2 Structure électronique et dopage des polymères conjugués.....	08
<i>I.1.2.1 Structure électronique à l'état neutre</i> .....	08
<i>I.1.2.2 Dopage des polymères conjugués</i> .....	11
I.1.3 Mécanisme d'électropolymérisation .....	12
I.1.4 Applications des polymères organiques conducteurs conjugués.....	13
I.1.5 Polyaniline.....	14
<i>I.1.5.1. Différentes formes de la polyaniline</i> .....	14
<i>I.1.5.2 Dopage de la polyaniline</i> .....	16
<i>I.1.5.3 Synthèse et dépôt par voie électrochimique</i> .....	17
<i>I.1.5.4 Mécanisme de polymérisation de l'aniline</i> .....	18
I.2 Semi-conducteur tellurure de cadmium (CdTe) .....	20
I.2.1 Propriétés structurales et électroniques du tellurure de cadmium (CdTe).....	21
<i>I.2.1.1 Présentation du matériau semi-conducteur CdTe</i> .....	21
<i>I.2.1.2 Structure cristalline du CdTe</i> .....	21
I.2.2 Propriétés électriques du CdTe .....	22
I.3 Nanotubes de carbone.....	23
I.3.1 Définition.....	23
I.3.2 Propriétés physiques des nanotubes de carbone .....	25
I.3.3 Propriétés thermiques .....	25
I.3.4 Propriétés optiques.....	26
I.3.5 Propriétés de capillarité .....	26
I.3.6 Applications technologiques des nanotubes de carbone .....	26
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX DE BASE ET TECHNIQUES DE</b>	<u>28</u>
<b>PREPARATION ET DE CARACTERISATION</b>	
II.1 Les produits chimiques utilisés.....	28
II.2 Dispositif expérimental .....	28
II.2.1 Montage et appareillage électrochimique.....	28
II.2.2 Description du milieu d'étude.....	30
II.2.3 Préparation de surface des substrats.....	30



II.3 Techniques électrochimiques.....	31
II.3.1 Voltampérométrie cyclique .....	31
II.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	34
A) <i>Diagramme de Nyquist</i> .....	38
B) <i>Diagramme de Bode</i> .....	39
II.4 Techniques de Caractérisation spectrométriques .....	40
II.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	40
II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	42
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET ANALYSE DES PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROMÉTRIQUES DU MATÉRIAU COMPOSITE (PANI+CdTe) – UTILISATION COMME REVÊTEMENT ANTI-CORROSIF DE L'ACIER XC70</b>	<b>50</b>
III.1 Electropolymérisations de l'aniline sur l'ITO (effet de nombre de cycles).....	51
III.2 Préparation du film de PANi composite avec le cadmium.....	54
III.2.1. Effet de la concentration de CdCl <sub>2</sub> .....	54
III.2.2. Electroactivité des films de PANi-CdCl <sub>2</sub> .....	56
III.2.3. Spectroscopie d'impédance de différentes concentrations de CdCl <sub>2</sub> .....	57
III.3 Electrosynthèse des films composites (polyaniline+CdTe) par voltampérométrie cyclique .....	59
III.3.1. Effet de la concentration de CdTe.....	59
III.3.2. Caractérisation électrochimique.....	63
III.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'impédance.....	65
III.3.4 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
III.3.5 Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX).....	69
III.4. Application des composites (PANI+CdTe) pour la protection de l'acier doux XC70.....	70
III.4.1 Courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel) .....	70
III.4.2 Spectroscopie d'impédance .....	73
III.5 Reproductibilité et stabilité du revêtement.....	77
III.6 Etude théorique.....	77
III.7. Conclusions .....	79
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>80</b>

<b>CHAPITRE IV : Synthèse et analyse des propriétés électrochimiques et morphologique du matériau composite (PAni+CNT) – application comme film protecteur contre la corrosion de l’acier XC70</b>	84
IV.1 Electrodéposition de (PAni+CNT).....	85
IV.2 Caractérisation électrochimique .....	88
IV.2.1 Voltampérométrie cyclique.....	89
IV.2.2 Caractérisation par spectroscopie d'impédance.....	89
IV.3 Caractérisation morphologique par MEB associé avec L'EDX.....	91
IV.4 Protection de l’acier doux par le matériau composite (PAni+CNT).....	93
IV.4.1 Electropolymérisation de (PAni+CNT) sur une électrode d’acier doux XC70.....	93
IV.4.2 Caractérisation électrochimique du film composite déposé sur l’acier XC70.....	94
IV.4.3 Évaluation électrochimique du revêtement composite sur la corrosion de XC70..	95
<i>IV.4.3.1 Courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel)</i> .....	95
<i>IV.4.3.2 Spectroscopie d'impédance</i> .....	96
<i>IV.4.3.3 Effet de temps d'immersion</i> .....	97
IV.5 Conclusion.....	99
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	100
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	102

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure (I.1)</b>	: Structures de divers polymères conducteurs intrinsèques.	07
<b>Figure (I.2)</b>	: Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.	08
<b>Figure (I.3)</b>	: Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal.	09
<b>Figure (I.4)</b>	: Diagramme des orbitales moléculaires du polyacétylène et de ses composés modèles : l'éthylène, le butadiène et l'octatétraène.	11
<b>Figure (I.5)</b>	: Nouvelles transitions électroniques permises lors de l'oxydation du poly(p-phénylène).	12
<b>Figure (I.6)</b>	: Mécanisme d'électropolymérisation.	13
<b>Figure (I.7)</b>	: Structure générale de la polyaniline. La valeur de $x$ définit le degré d'oxydation du polymère.	14
<b>Figure (I.8)</b>	: Différentes formes de la polyaniline base.	15
<b>Figure (I.9)</b>	: Forme conductrice émeraude sel de la polyaniline.	16
<b>Figure (I.10)</b>	: Dopage de la polyaniline.	17
<b>Figure (I.11)</b>	: Formation du cation radical de l'aniline.	18
<b>Figure (I.12)</b>	: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.	18
<b>Figure (I.13)</b>	: Couplage de deux cations radicaux.	19
<b>Figure (I.14)</b>	: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.	19
<b>Figure (I.15)</b>	: Oxydation de la forme leucoémeraude.	19
<b>Figure (I.16)</b>	: Transformation de l'état totalement oxydé ( $x = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $x = 0.5$ ).	20
<b>Figure (I.17)</b>	: Maille élémentaire de la structure cubique de CdTe. Les sphères claires représentent les atomes de cadmium et les sphères foncées ceux de tellure.	22
<b>Figure (I.18)</b>	: Représentation schématique des diagrammes d'énergie dans les cas d'un matériau intrinsèque (a), dopé n (b) et dopé p (c).	22
<b>Figure (I.19)</b>	: Du graphène au nanotube de carbone.	23
<b>Figure (I.20)</b>	: Structure schématique d'un MWNT, où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène.	24

<b>Figure (I.21)</b>	: Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin	25
<b>Figure (II.1)</b>	: Représentation schématique d'un système électrochimique comportant trois électrodes distinctes (électrode de travail, de référence et auxiliaire).	30
<b>Figure (II.2)</b>	: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.	33
<b>Figure (II.3)</b>	: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	35
<b>Figure (II.4)</b>	: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	36
<b>Figure (II.5)</b>	: Circuit équivalent de Randles.	37
<b>Figure (II.6)</b>	: Diagramme de Nyquist pour un système faradique.	39
<b>Figure (II.7)</b>	: Diagramme de Bode pour un système faradique.	40
<b>Figure (II.8)</b>	: Ensembles des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.	41
<b>Figure (II.9)</b>	: Schéma de principe d'un MEB	42
<b>Figure (II.10)</b>	: Schéma du principe de la diffraction des rayons X.	43
<b>Figure (III.1)</b>	: Voltammogrammes cycliques relatifs à la préparation des films de polyaniline sur une électrode d'ITO, à partir d'une solution aqueuse de 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.1 LiClO <sub>4</sub> + 0.1M aniline, à v =10 mV/s, pour différent nombre de cycles : (a) 2, (b) 5, (c) 7, (d) 10, (e) 15, (f) 20, (g) 25 cycles.	53
<b>Figure (III.2)</b>	: Voltamperogrammes cycliques relatifs à la préparation des films de poly aniline sur une électrode d'ITO, à partir d'une solution de 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0,1 LiClO <sub>4</sub> + 0,1M aniline, à v =10 mV/s, pour différentes concentrations de CdCl <sub>2</sub> (a) :10 <sup>-4</sup> , (b) 5.10 <sup>-4</sup> , (c) 10 <sup>-3</sup> , (d) 5.10 <sup>-3</sup> , (e)10 <sup>-2</sup>	56
<b>Figure (III.3)</b>	: Analyse des films de PAni par voltamperometrie cyclique du 2 <sup>eme</sup> cycle des films de PAni+CdCl <sub>2</sub> , (a) PAni. (b) :10 <sup>-4</sup> , (c) 5.10 <sup>-4</sup> , (d) 10 <sup>-3</sup> , (e) 5.10 <sup>-3</sup> , (f) 10 <sup>-2</sup> dans une solution de (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M+LiClO <sub>4</sub> 0.1M), v =10 mV/s.	57
<b>Figure (III.4)</b>	: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films à l'électrode modifiée ITO/ (PAni+CdCl <sub>2</sub> ) dans une solution aqueuse H <sub>2</sub> O/(Ani 0,1M; LiClO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M). Les films ont été obtenus dans un électrolyte contenant différentes concentrations de CdCl <sub>2</sub> , (10 <sup>-4</sup> M, 5.10 <sup>-4</sup> M, 10 <sup>-3</sup> M, 10 <sup>-2</sup> M).	58
<b>Figure (III.5)</b>	: Voltampérogrammes cycliques correspondant à l'électropolymérisation de l'aniline en absence et en présence de	62

	différentes teneurs en CdTe ((a) 0, (b) $10^{-6}$ , (c) $10^{-5}$ , (d) $10^{-4}$ , (e) $10^{-3}$ M) en solution $H_2O/$ (Ani $10^{-1}$ M, $LiClO_4$ 0,1 M $H_2SO_4$ 0,5 M), obtenus à $v=10$ mV/s, entre -0,2 et 0,9 V/ECS.	
<b>Figure (III.6)</b>	: Voltampérogrammes cycliques répétitifs relatifs à la polyaniline/ITO, en solution $H_2O/$ ( $LiClO_4$ 0,1 M $H_2SO_4$ 0,5 M), obtenus à $v = 10$ mV/s et entre -0,2 et 0,9 V/ECS.	64
<b>Figure (III.7)</b>	: Voltampérométrie cyclique des films obtenus de (PAni+CdTe) (0 (a), $10^{-6}$ (b) $10^{-5}$ (c), $10^{-4}$ (d), $10^{-3}$ (e) M), dans $H_2O/(LiClO_4$ 0,1 M + $H_2SO_4$ 0,5 M), $v = 10$ mV/s	65
<b>Figure (III.8)</b>	: Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des films obtenus : PAni/CdTe ((a) 0, (b) $10^{-6}$ , (c) $10^{-5}$ , (d) $10^{-4}$ , (e) $10^{-3}$ M) en solution $H_2O/$ (Ani $10^{-1}$ M, $LiClO_4$ 0,1 M $H_2SO_4$ 0,5 M), gamme de fréquence 100 kHz–10mHz, amplitude : 5mV.	66
<b>Figure (III.9)</b>	: Images MEB de PAni (a), PAni dopé avec CdTe $10^{-6}$ M (b), $10^{-3}$ M (c). Les images ont été prises avec différentes échelles (a, b, c) 100 $\mu$ m, (a', b', c') 1 $\mu$ m, (a'', b'', c'') 100 nm.	69
<b>Figure (III.10)</b>	: Diagrammes de diffraction des rayons X des films (PAni+CdTe), obtenus pour différentes concentrations de CdTe	70
<b>Figure (III.11)</b>	: Tracé de Tafel de polarisation de (a) non revêtu et, (b) PAni, (c) PAni+CdTe ( $10^{-6}$ ) M acier doux revêtu.	71
<b>Figure (III.12)</b>	: Diagrammes de Nyquist relatifs au (a) Acier doux (XC70), (b) XC70/PAni, (c) XC70/PAni+CdTe $10^{-6}$ M, immergé dans NaCl 3.5%, obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, au potentiel $E_{ab}$ , avec une perturbation de 10 mV.	73
<b>Figure (III.13)</b>	: Circuit électrochimique équivalent utilisé pour simulé les diagrammes d'impédance.	74
<b>Figure (III.14)</b>	: Diagrammes de Bode (A et B), correspondants à : Acier (a), Acier/PAni (b), Acier/(PAni+CdTe), dans une solution NaCl 3,5%.	76
<b>Figure (III.15)</b>	: Image du film composite de (PAni+CdTe) déposé sur l'acier doux XC70 après 24 mois.	77
<b>Figure III.16)</b>	: Frontières des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) et leurs valeurs d'énergie ainsi que l'énergie de gap, du matériau (PAni+CdTe) dans sa forme neutre et protoné par utilisation de la DFT/B3LYP/6-31+ G(d,p).	78
<b>Figure (IV.1)</b>	: Enregistrement successif de voltammogrammes cycliques correspondants aux solutions : $H_2O/$ ( $LiClO_4$ 0.1 M + $H_2SO_4$ 0.5 M) contenant 0.1 M d'Ani, obtenus pour différentes teneurs en CNT, enregistrés sur un domaine de potentiel compris entre -0,2 et 1 V/ ECS, à $v= 10$ mV.	86
<b>Figure (IV.2)</b>	: Image du film composite de (PAni+CNT) déposé sur ITO après 4 ans.	87

<b>Figure (IV.3)</b>	: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de An <sup>i</sup> 10 <sup>-1</sup> M dissous dans H <sub>2</sub> O/(LiClO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M), obtenus pour différentes teneurs en CNT, enregistrés à v = 10 m V/s, entre -0,2 et 1 V/ECS, (a) 1 <sup>er</sup> cycles, (b) 5 <sup>eme</sup> cycles, (c) 15 <sup>eme</sup> cycles	88
<b>Figure (IV.4)</b>	: Comportement en voltampérométrie cyclique relatifs aux matériaux composites (PAni+ CNT (1.5 (a), 1 (b), 0.75 (c), 0.5 (d), 0.25 (e), 0 (f) mg)), dans H <sub>2</sub> O/(LiClO <sub>4</sub> 0,1 M +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M), v = 10 mV/s	89
<b>Figure (IV.5)</b>	: Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de ITO/PAni et de ITO/(PAni+CNT) dans une solution H <sub>2</sub> O/(LiClO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M), enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon avec une perturbation de 10 mV	90
<b>Figure. (IV.6)</b>	: Images MEB des films de PAni pur (a) et de PANI/CNT (b) déposés sur ITO	92
<b>Figure(IV.7a)</b>	: Spectres EDX pour PAni pure	92
<b>Figure (IV.7b)</b>	: Spectres EDX pour (PAni+CNT) (0.5mg)	93
<b>Figure (IV.8)</b>	: Voltampérogrammes cycliques de l'acier XC70 immergé dans une solution d'An 10 <sup>-1</sup> M dissous dans H <sub>2</sub> O/(0,1 M LiClO <sub>4</sub> + 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 mg CNT), enregistrés à v = 10 mV/s, entre -0,2 et 0,9 V/ECS, (a) 5 <sup>eme</sup> cycle, (b) cyclage , (c) 15 <sup>eme</sup> cycle	95
<b>Figure (IV.9)</b>	: Tracé de Tafel de polarisation de (a) non revêtu et, (b) PAni, (c) PAni/CNT (0.5mg) acier	95
<b>Figure (IV.10)</b>	: Image du film composite de PAni/CNT (0.5mg) déposé sur ITO après 4 mois	96
<b>Figure (IV.11)</b>	: Diagrammes de Nyquist relatifs au (a) Acier doux (XC70) (MD), (b) XC70/PAni, (c) XC70/PAni+CNT(0.5mg), immergé dans NaCl 3.5% sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, obtenus au potentiel E <sub>ab</sub> , avec une perturbation de 10 mV	97
<b>Figure (IV.12)</b>	: Diagrammes de Nyquist relatifs au (a) MD/Pani+CNT immergé dans NaCl 3.5% pendants 30 min, (b) MD/Pani+CNT pendant 10 jours (c) MD/Pani+CNT pendant 20 jours, (d) pendant 4 mois sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, obtenus avec une perturbation de 10 mV	98

## INTRODUCTION GENERALE

La polyaniline (PAni) est la plus étudiée de la famille des polymères organiques conducteurs conjugués en raison de ses propriétés potentielles et de ses applications commerciales comme les dispositifs d'affichage électrochromes, les batteries rechargeables, les condensateurs, les capteurs électrochimiques et la protection contre la corrosion[1–5]. La polyaniline conductrice (PAni) a la stabilité environnementale la plus élevée. Elle est reconnue comme le seul polymère conducteur stable à l'air.

Par ailleurs, le tellure de cadmium (CdTe) est un matériau semi-conducteur cristallin de la famille des alliages binaires II-VI, composé de cadmium et de tellure. Il possède des propriétés avantageuses par rapport aux autres chalcogénures semi-conducteurs de cadmium, telles qu'une mobilité relativement grande, une simple contrôlabilité de la conductivité de type n à p, et inversement, de sorte que le tellure de cadmium peut être utilisé dans des dispositifs semi-conducteurs tels que les diodes et les transistors[6].

Il est également connu que le tellure de cadmium est photosensible à de nombreux types de rayonnements, de sorte qu'il peut être utilisé dans des dispositifs photosensibles tels que, par exemple, les photodiodes et comme couche mince dans les cellules photovoltaïques[7] ou dans les appareils électroniques et notamment l'optoélectronique[8,9].

Les nanotubes de carbone (CNT) font l'objet de très nombreux travaux de recherche au niveau international depuis leur récente observation en 1991 par Iijima, en raison de leurs propriétés chimiques et électrochimiques exceptionnelles pour cette nouvelle forme de carbone, qui envisage de nouveaux champs d'application pratiques.

Récemment, les composites de polymères conducteurs avec des matériaux inorganiques, y compris de nouveaux matériaux tels que les nanoparticules de carbone, les semi-conducteurs conducteurs nanocomposites solides inorganiques en couches de polymère ont fait l'objet d'un intérêt de recherche considérable en raison de leurs propriétés mécaniques améliorées, de leur stabilité dimensionnelle, de leur stabilité thermique/chimique et conductivité électrique. Ces matériaux ont une application technologique possible mais soulèvent toutefois des problèmes scientifiques difficiles.

La combinaison de polymères conducteurs avec ces matériaux et d'autres composés (oxydes métalliques, nanoparticules métallique) avec une surface et une stabilité mécanique élevées semble être un choix plausible[10–13]. On s'attend à ce que ces matériaux composites

présentent plusieurs propriétés synergiques entre le polymère et les nanoparticules métalliques, ce qui en fait des candidats potentiels pour de nouvelles applications dans plusieurs domaines tels que la catalyse[14,15], les capteurs[16–18], les dispositifs de mémoire[19,20], batteries[21–23] et corrosion[24,25].

Le problème de la corrosion a pris une importance considérable de nos jours, en raison de l'utilisation accrue des métaux et des alliages dans la vie moderne[26]. La corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part et le milieu agressif d'autre part. Il sera possible de lutter contre ces effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. Quant à l'environnement, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature, seul l'ajout de petites quantités d'inhibiteur de corrosion, peut être utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion[27]. La protection passive des métaux contre la corrosion est assurée par des revêtements métalliques ou organiques tels que les polymères. Ceux-ci limitent le flux d'éléments agressifs en créant une barrière physique au contact métal/corrosif ; la plupart des revêtements ne sont pas parfaits mais réduisent considérablement le taux de corrosion.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux composites à base de polyaniline dans laquelle est incorporé un semi-conducteur (CdTe) ou un nanotube de carbone (CNT), par voie électrochimique afin d'apporter de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux synthétisés. Ces propriétés étant notamment adaptées à la protection contre la corrosion par les matériaux composites (PAni+CdTe) et (PAni+CNT).

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre porte sur une présentation générale des polymères conducteurs électroniques, plus spécifiquement sur la polyaniline, objet de cette thèse. Nous présenterons leurs différentes formes et modes de synthèse, ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie s'intéresse aux : cadmium, tellure de cadmium et aux nanotubes de carbone (structures, propriétés chimiques, électrochimiques et physiques).

Le deuxième chapitre consiste en la description des méthodes et des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de la polyaniline par la méthode d'électropolymérisation et l'élaboration des matériaux composites PAni+Cd et PAni+CdTe par voie électrochimique et leur caractérisation et leur application comme revêtement anticorrosion.



Les résultats préliminaires de résistance à la corrosion de ces revêtements déposés sur acier inoxydable doux (XC70) sont également présentés à la fin de ce chapitre

Le quatrième chapitre présente les résultats associés à la préparation et à la caractérisation du composite PANi+CNT par voie électrochimique : voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse par MEB associé à l'EDSX a été aussi utilisé pour caractériser les surfaces de nos électrodes modifiées substrat/(PANi+CNT). Ce matériau composite a été utilisé comme revêtement de l'acier doux XC70 dans la protection contre la corrosion

Enfin, les principaux résultats de ce travail sont résumés dans une conclusion générale à travers laquelle sont proposées quelques perspectives.

## REFERENCES

- [1] H. Lyu, Triple layer tungsten trioxide, graphene, and polyaniline composite films for combined energy storage and electrochromic applications, *Polymers*. 12 (2020) 49.
- [2] S.K. Simotwo, V. Kalra, Polyaniline-based electrodes: recent application in supercapacitors and next generation rechargeable batteries, *Current Opinion in Chemical Engineering*. 13 (2016) 150–160.
- [3] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, M. El Jouad, Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 818 (2018) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.016>.
- [4] K. Crowley, M.R. Smyth, A.J. Killard, A. Morrin, Printing polyaniline for sensor applications, *Chemical Papers*. 67 (2013) 771–780.
- [5] R. Ansari, M.B. Keivani, Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies, *Journal of Chemistry*. 3 (2006) 202–217.
- [6] F.V. Wald, Applications of CdTe. A review, *Revue de Physique Appliquée*. 12 (1977) 277–290.
- [7] S.C. Ray, K. Mallick, Cadmium Telluride (CdTe) thin film for photovoltaic applications, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 4 (2013) 183.
- [8] V. Kumar, J.K. Gaur, M.K. Sharma, T.P. Sharma, Electrical properties of cadmium telluride screen-printed films for photovoltaic applications, *Chalcogenide Letters*. 5 (2008) 171–176.

- [9] S.S. Shaikh, M. Shkir, E.U. Masumdar, Exploration of the spray deposited Cadmium Telluride thin films for optoelectronic devices, *Physica B: Condensed Matter*. 580 (2020) 411831.
- [10] A. Liu, L.H. Bac, J.-S. Kim, B.-K. Kim, J.-C. Kim, Synthesis and characterization of conducting polyaniline-copper composites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 13 (2013) 7728–7733.
- [11] L. Zhang, W. Du, A. Nautiyal, Z. Liu, X. Zhang, Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects, *Science China Materials*. 61 (2018) 303–352.
- [12] M.A. Salam, A.Y. Obaid, R.M. El-Shishtawy, S.A. Mohamed, Synthesis of nanocomposites of polypyrrole/carbon nanotubes/silver nano particles and their application in water disinfection, *RSC Advances*. 7 (2017) 16878–16884.
- [13] K. Ghanbari, Z. Babaei, Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite, *Analytical Biochemistry*. 498 (2016) 37–46.
- [14] S. Dutt, P.F. Siril, V. Sharma, S. Periasamy, Gold core–polyaniline shell composite nanowires as a substrate for surface enhanced Raman scattering and catalyst for dye reduction, *New Journal of Chemistry*. 39 (2015) 902–908.
- [15] H. Ullah, A.A. Tahir, T.K. Mallick, Polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites for the application of photocatalysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 241 (2017) 1161–1169.
- [16] Z. Yu, H. Li, X. Zhang, N. Liu, W. Tan, X. Zhang, L. Zhang, Facile synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ Polyaniline core–shell nanocomposite for sensitive determination of glucose, *Biosensors and Bioelectronics*. 75 (2016) 161–165.
- [17] N. Maouche, B. Nessark, S. Chelli, S. Aeiyaeh, I. Bakas, Electrosynthesis, Characterization and Electrocatalytic Behaviour of Organic-Metal Thin-Films Based on 2, 2'-Bithiophene-5-carboxylic Acid and Metal Ions, *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014 (2014).
- [18] N. Maouche, B. Nessark, I. Bakas, Platinum electrode modified with polyterthiophene doped with metallic nanoparticles, as sensitive sensor for the electroanalysis of ascorbic acid (AA), *Arabian Journal of Chemistry*. 12 (2019) 2556–2562.
- [19] Y.-H. Kim, M. Kim, S. Oh, H. Jung, Y. Kim, T.-S. Yoon, Y.-S. Kim, H. Ho Lee, Organic memory device with polyaniline nanoparticles embedded as charging elements, *Applied Physics Letters*. 100 (2012) 91.

- [20] Q. Chen, L. Zhao, C. Li, G. Shi, Electrochemical fabrication of a memory device based on conducting polymer nanocomposites, *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 18392–18396.
- [21] Y. Xie, C. Xia, H. Du, W. Wang, Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor, *Journal of Power Sources*. 286 (2015) 561–570.
- [22] P. Sengodu, A.D. Deshmukh, Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review, *RSC Advances*. 5 (2015) 42109–42130.
- [23] X. Lang, L. Zhang, T. Fujita, Y. Ding, M. Chen, Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 197 (2012) 325–329.
- [24] N. Maouche, B. Nessark, Electrochemical behavior of polyterthiophene-coated types 304 and 316 stainless steels and its corrosion performance, *Corrosion*. 64 (2008) 315–324.
- [25] G. Tansuğ, T. Tüken, A.T. Özyılmaz, M. Erbil, B. Yazıcı, Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl, *Current Applied Physics*. 7 (2007) 440–445.
- [26] S. Bensaada, PHENOMENON OF CORROSION AND THE INDUSTRIAL SAFETY, *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782. (2013).
- [27] B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, Metol as corrosion inhibitor for steel, *Int. J. Electrochem. Sci*. 4 (2009) 267–275.

## Chapitre 1

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans un premier temps, les principales propriétés des matériaux polymères conducteurs en nous focalisant plus particulièrement sur la polyaniline qui est le polymère conducteur objet de notre étude. Dans une deuxième partie, un rappel bibliographique sur le semi-conducteur tellurure de cadmium, le métal Cd et les nanotubes de carbones.

#### **I.1 Polymères conducteurs**

##### **I.1.1 Généralités et historique**

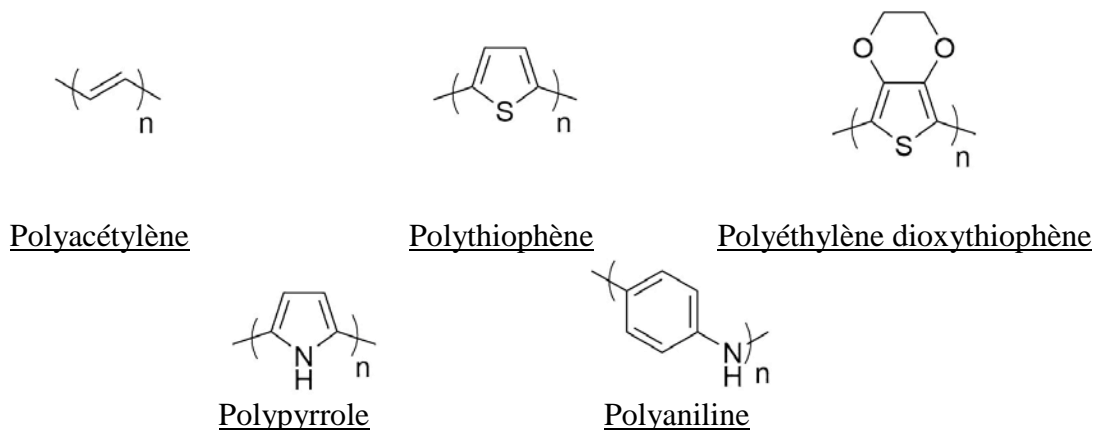
Les **polymères** (du grec *polus* = plusieurs et *meros* = partie) sont des **macromolécules organiques** basées sur l'enchaînement d'un même motif fait de plusieurs centaines ou milliers de motifs. Ils peuvent être obtenus synthétiquement par polymérisation du motif de répétition, appelé **monomère** (du grec *monos* = seul(e)), c'est-à-dire par la formation d'une liaison covalente (mise en commun d'électrons) entre chaque motif.

Les polymères conducteurs nommés également polymères conducteurs intrinsèques (PCI), sont des matériaux organiques possédant des propriétés conductrices ou semi-conductrices. Ils constituent un champ de recherche à part entière, en particulier depuis la mise en évidence de la conductivité du polyacétylène (ou polyéthène) en 1977[1], découverte récompensée par l'attribution d'un Prix Nobel à ses auteurs H. Shirakawa [2], A.G. MacDiarmid [3] et A.J. Heeger [4] en 2000.

Toutefois, d'autres polymères conducteurs avaient déjà été synthétisés avant cette date. Ainsi, la polyaniline (PAni) a été synthétisée dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle [5,6]. Cependant, même si certains états d'oxydations étaient connus, le manque de méthodes de caractérisation et l'arrivée des deux grandes guerres ont alors empêché le développement de recherches dédiées à ce polymère. Les études furent ensuite reprises dans les années 1950 mais en se limitant aux caractères théoriques pour expliquer les effets bathochromes (déplacement vers le rouge du maximum d'absorption) et hyperchrome (augmentation du coefficient d'absorption) couplés avec des théories telles que le modèle d'électron libre, dans le cas du polyacétylène (PA). Par la

suite, H. Shirakawa rejoignit l'équipe de S. Ikeda [7] qui travaillait sur les mécanismes de synthèse du PA. C'est après une erreur de manipulation en 1977, en utilisant une concentration du catalyseur de Ziegler-Natta près de mille fois supérieure à la concentration habituellement utilisée à l'époque, qu'il obtint un film de PA collé à la paroi du récipient de synthèse. Après plusieurs analyses, la propriété unique de ce polymère à être dopé pour passer d'un état isolant à un état métallique est alors mise en évidence [7,8].

Depuis, les PCI ont été intensément étudiés, tant pour l'étude de leurs mécanismes de synthèse que pour celle de leurs propriétés ou leurs applications. Parmi les différents PCI (figure 1-1) tels que le polyacétylène (PA), le polythiophène (PT), le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PAni) et le polyéthylène dioxythiophène (PEDOT), nous avons choisi de nous intéresser uniquement à la polyaniline. En effet, la PAni est particulièrement intéressante vue qu'elle présente une très bonne stabilité thermique (jusqu'à 180°C)[9–11] et ne se dégrade pas à l'air ambiant [12,13]. De plus, elle possède une bonne conductivité[14], un coût abordable et de nombreuses applications potentielles [15–19], par exemple en électrorhéologie [20], pour la fabrication d'encre conductrices [21] ou celle de sondes pH [22].

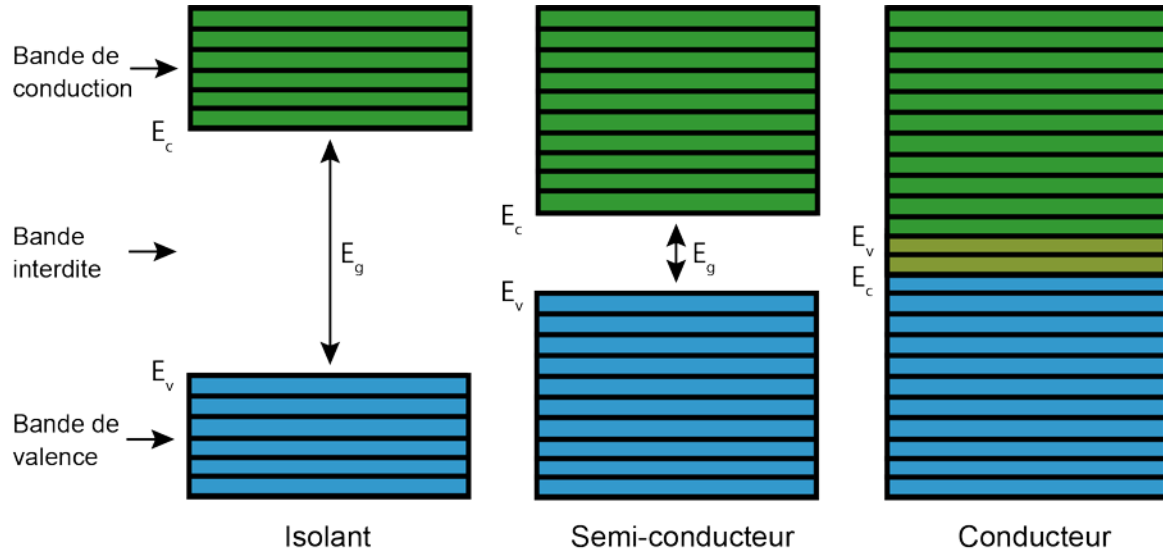


**Figure (I.1)** Structures de divers polymères conducteurs intrinsèques.

Le caractère conducteur de ces matériaux peut être classé selon 3 catégories : isolant, conducteur et semi-conducteur. Ces trois catégories sont explicitées d'après la théorie des bandes de la physique des solides la figure (I.2). Les électrons présents dans un matériau ne possèdent la possibilité de n'avoir qu'une énergie quantifiée comprise dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergies interdites.

Les électrons possèdent les énergies des bandes de moindre énergie  $E_v$  appelées bandes de valence et restent situés autour du noyau atomique. Ils n'ont la possibilité de se déplacer que s'ils sont dans les niveaux de plus haute énergie  $E_c$  qui correspond à la bande de conduction.

Par conséquent, la grandeur importante pour classer les matériaux selon leur conductivité électrique est la différence d'énergie entre la BV et la BC appelée bande interdite (BI) ou gap  $E_g$ , comprise entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.



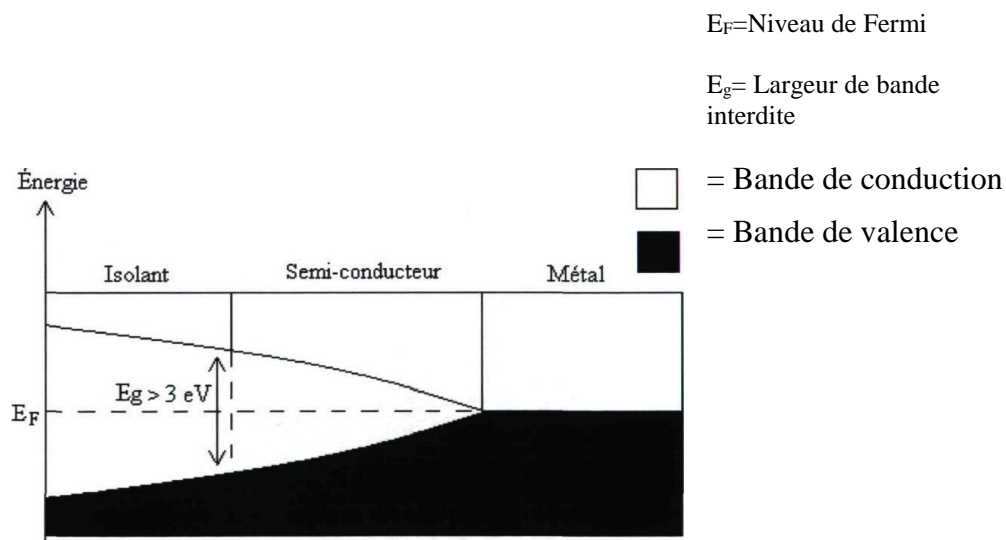
**Figure (I.2)** Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

Effectivement, si le gap est trop important, les électrons situés dans les bandes de valence ne pourront pas gagner suffisamment d'énergie pour aller dans les bandes de conduction et le matériau sera alors isolant. Au contraire, si le gap est inexistant, les électrons pourront aller des bandes de valence aux bandes de conduction naturellement et sans apport d'énergie. Les matériaux possédant cette propriété sont conducteurs. Par contre, si le gap est faible mais existant, les électrons pourront obtenir l'énergie nécessaire pour aller dans la bande de conduction mais en faible quantité. Ces matériaux pourront donc, suivant les contraintes extérieures, être plus ou moins conducteurs et sont appelés semi-conducteurs. Ainsi, il existe deux types de matériaux conducteurs/semi-conducteurs suivant l'entité se déplaçant pour conduire le courant. S'il s'agit d'un électron et donc d'une entité chargée négativement, le matériau sera de type-n. Mais si c'est une lacune électronique, c'est-à-dire un "trou positif", il sera de type-p.

## I.1.2 Structure électronique et dopage des polymères conjugués

### I.1.2.1 Structure électronique à l'état neutre

On explique la bonne conductivité des métaux par la théorie des bandes. Celle-ci stipule que lorsqu'un grand nombre d'atomes ou de molécules interagissent les uns avec les autres, les niveaux d'énergie des électrons de chacune des orbitales se confondent et forment un continuum, dénommé bande [23]. On appelle bande de valence (BV) la bande occupée de plus haute énergie et la bande de conduction (BC) la bande inoccupée de plus basse énergie. Cette dernière est associée au premier état excité. La séparation entre la bande de valence et la bande de conduction représente la largeur de bande interdite,  $E_g$ . Afin d'obtenir un matériau conducteur, les électrons doivent être en mesure de passer de la bande de valence à la bande de conduction. C'est donc cette largeur de bande qui distingue les métaux des semi-conducteurs et des isolants (figure I.3).



**Figure (I.3)** Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal.

Si la valeur de la largeur de bande interdite est supérieure à 3.0 eV, le matériau est un isolant. À température ambiante, les électrons ne peuvent pas être promus dans la bande de conduction.

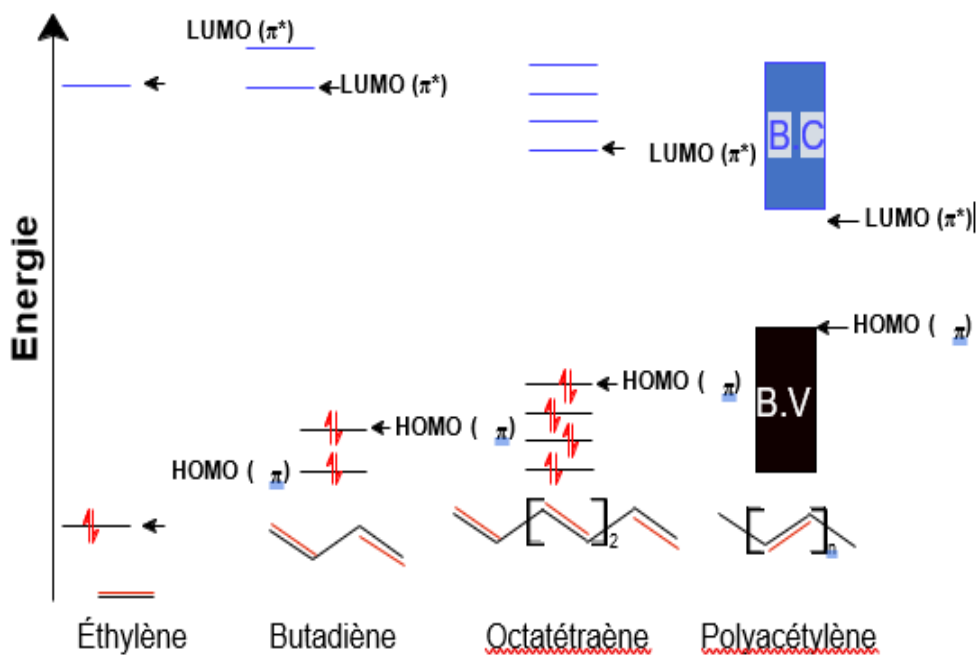
Pour un semi-conducteur, la valeur de la largeur de bande varie généralement entre 0.5-3.0 eV. Afin de permettre le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi favoriser la formation des porteurs de charges mobiles, il faut fournir au matériau une énergie suffisante, telle que de l'énergie thermique.

Pour un métal, la largeur de bande interdite est pratiquement nulle ; les électrons peuvent ainsi circuler facilement dans la bande de conduction. De plus, contrairement à un

isolant ou à un semi-conducteur, la conductivité d'un métal augmente lorsqu'on abaisse la température [24]. Une diminution de la température a pour effet une diminution des mouvements de vibration dans le matériau et donc, une diminution de la distorsion de la structure augmentant ainsi la mobilité des porteurs de charges. Comme la conductivité est proportionnelle au nombre et à la mobilité des porteurs de charges, une augmentation de la mobilité engendre une augmentation de la conductivité du matériau.

C'est donc dans cette optique que les chercheurs ont tentés de synthétiser de nouveaux matériaux possédant à la fois les propriétés classiques des polymères et les propriétés électriques des métaux. Selon la théorie de Huckel, la largeur de la bande interdite dans les molécules organiques diminue lorsque la longueur de conjugaison augmente. Ainsi, on envisageait un effondrement de cette bande lors d'une conjugaison infinie, Afin de comprendre ce principe, prenons le cas simple du polyacétylène et de ces composés modèles (figure I.4). Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) correspondent respectivement aux orbitales liantes  $n$  et antiliantes  $n^*$ . L'ajout de motif  $-CH=CH-$  a pour effet une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires ainsi qu'une diminution significative de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Les niveaux liants et antiliants sont de moins en moins discernables à mesure que le nombre de motifs  $-CH=CH$  augmente. Le système peut ainsi se décrire comme deux bandes énergétiques, la bande de valence et la bande de conduction qui représentent respectivement le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) du polymère.





**Figure (I.4)** Diagramme des orbitales moléculaires du polyacétylène et de ses composés modèles : l'éthylène, le butadiène et l'octatétraène.

En conclusion, les propriétés électroniques peuvent être modulées en faisant varier la structure chimique du polymère.

### ***1.1.2.2. Dopage des polymères conjugués***

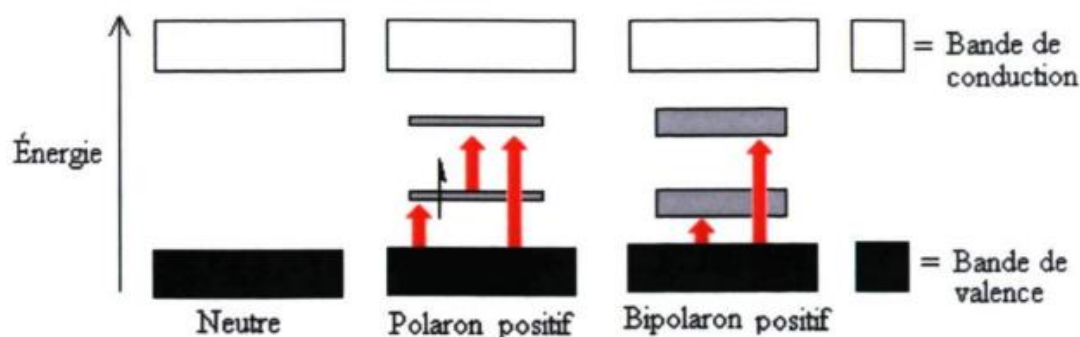
Ce n'est qu'en 1977 que l'idée du dopage des polymères conjugués a vu le jour avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa. Cette découverte majeure a permis de montrer qu'il était possible d'augmenter la conductivité d'un matériau organique par un processus rédox appelé dopage.

Il existe deux principaux types de dopage, soit le dopage de type p et celui de type n. On appelle un dopage de type p une oxydation chimique ou électrochimique d'un matériau. Dans ce cas, un ou plusieurs électrons sont enlevés ; il y a donc création de charges positives dans le matériau. L'utilisation d'agents oxydants tels  $I_2$ ,  $FeCl_3$  et  $NOPF_6$  permet d'effectuer une oxydation chimique. À l'opposé, le dopage de type n correspond à une réduction chimique ou électrochimique d'un matériau. Dans ce cas, un ou plusieurs électrons sont ajoutés ; il y a donc création de charges négatives dans le matériau. L'utilisation d'agents réducteurs tels que les métaux alcalins et l'hydrazine permet d'effectuer une réduction chimique. De façon électrochimique, on effectue une oxydation en chargeant une électrode positivement et une réduction en chargeant une électrode négativement. Le taux de dopage est généralement de

l'ordre de 10% à 30% pour un semiconducteur organique contrairement à quelques parties par million pour un semi-conducteur inorganique.

L'introduction d'une charge sur la chaîne polymère engendre une déformation délocalisée et crée un état situé dans la bande interdite (le gap). Il en existe trois types différents, soit le soliton, le polaron et le bipolaron.

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux énergétiques localisés entre la bande de valence (HOMO) et la bande de conduction (LUMO), diminuant ainsi la largeur de bande interdite  $E_g$ . Ces nouveaux niveaux énergétiques sont associés à la présence d'un polaron ou d'un bipolaron (figure I.5).



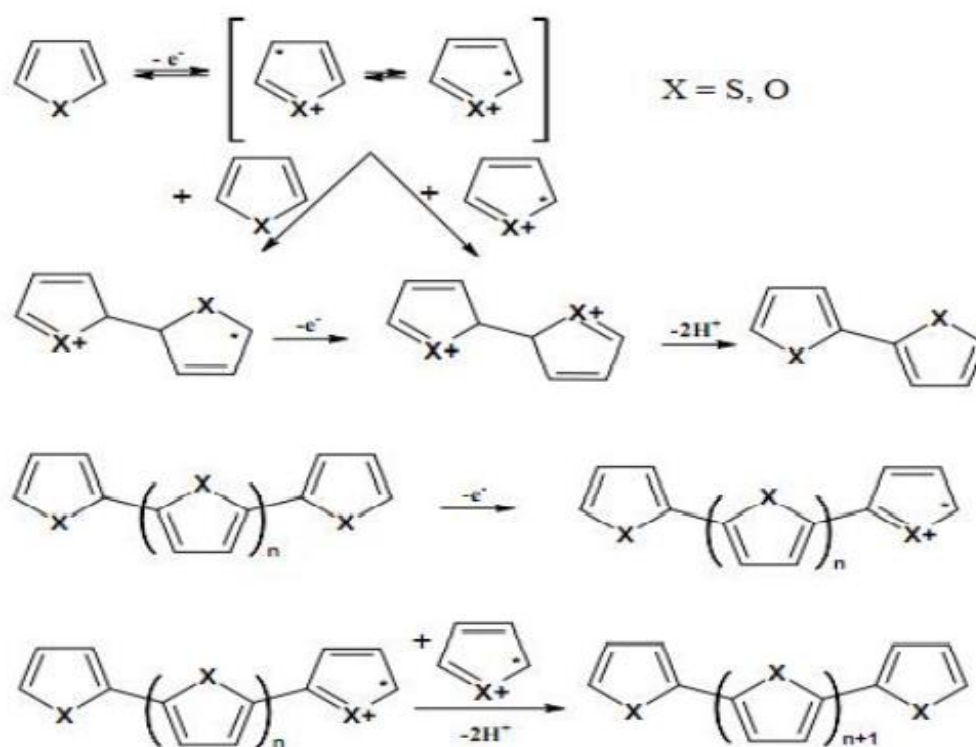
**Figure (I.5)** Nouvelles transitions électroniques permises lors de l'oxydation du poly(p-phénylène).

### I.1.3 Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme d'électropolymérisation, et en particulier l'initiation du processus n'a pas été encore complètement expliqués. La seule certitude réside dans la toute première étape, le monomère neutre est oxydé en un radical cation. Par analogie avec ce qui est connu depuis longtemps sur les réactions de couplage des radicaux cations dans les composés aromatiques [25], Diaz et al. [26] ont suggéré que lors de la polymérisation du pyrrole, les monomères se dimérisent par couplage de deux radicaux après oxydation à l'électrode, et que les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé, conduisant aux espèces neutres. Comme le dimère est plus facilement oxydable que le monomère, dans ces conditions expérimentales, il est immédiatement réoxydé en cation. L'allongement de la chaîne s'effectue par l'addition de nouveaux cations de monomères du pyrrole, comme dans le cas des oligomères chargés, suivie par l'élimination d'un autre proton et l'oxydation de l'unité oligomère en un cation (figure I.6)

Plusieurs études [27–29] ont proposé un mécanisme d'électropolymérisation basé sur un couplage radical cation-radical cation ou un couplage radical cation-monomère neutre qui produit un dihydrodimère neutre et l'allongement de la chaîne s'effectue par l'ajout d'autre substrat radical cation ou monomère neutre pour former un polymère organique conducteur.

Dans la terminologie des mécanismes de réactions électrochimiques, ce processus de propagation de la chaîne correspond à une réaction en cascade ECEC ou ECCE (E : réaction électrochimique, C : réaction chimique).



**Figure (I.6)** Mécanisme d'électropolymérisation [30].

#### I.1.4 Applications des polymères organiques conducteurs conjugués

Les polymères organiques conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [15]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageuse car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modélisées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [31–33]. Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à  $500 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les POCC sont aussi de

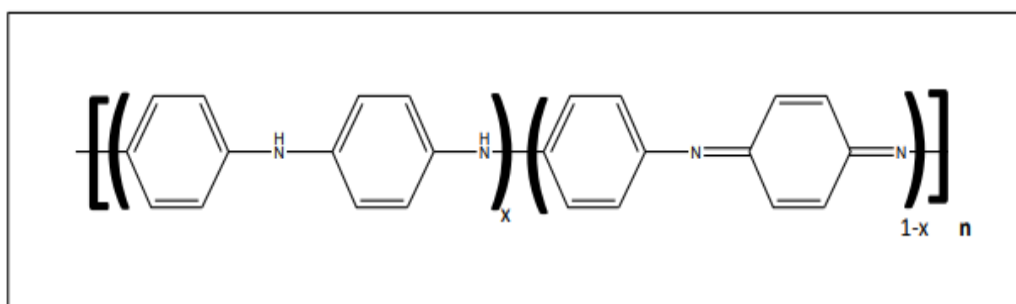
bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [34,35]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité. Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [36] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [37]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [37]. Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de  $10^4$  [38].

### I.1.5 Polyaniline

La polyaniline (PAni) est produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La polyaniline peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. Dès 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline par oxydation chimique avec le persulfate d'ammonium. Il se formait alors, une poudre vert foncé [39]. Ces produits d'oxydation ne sont pas alors considérés comme étant des chaînes macromoléculaires et serviront de colorants de synthèse dans l'industrie textile. Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [40]. Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrivit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur.

#### I.1.5.1 Différentes formes de la polyaniline

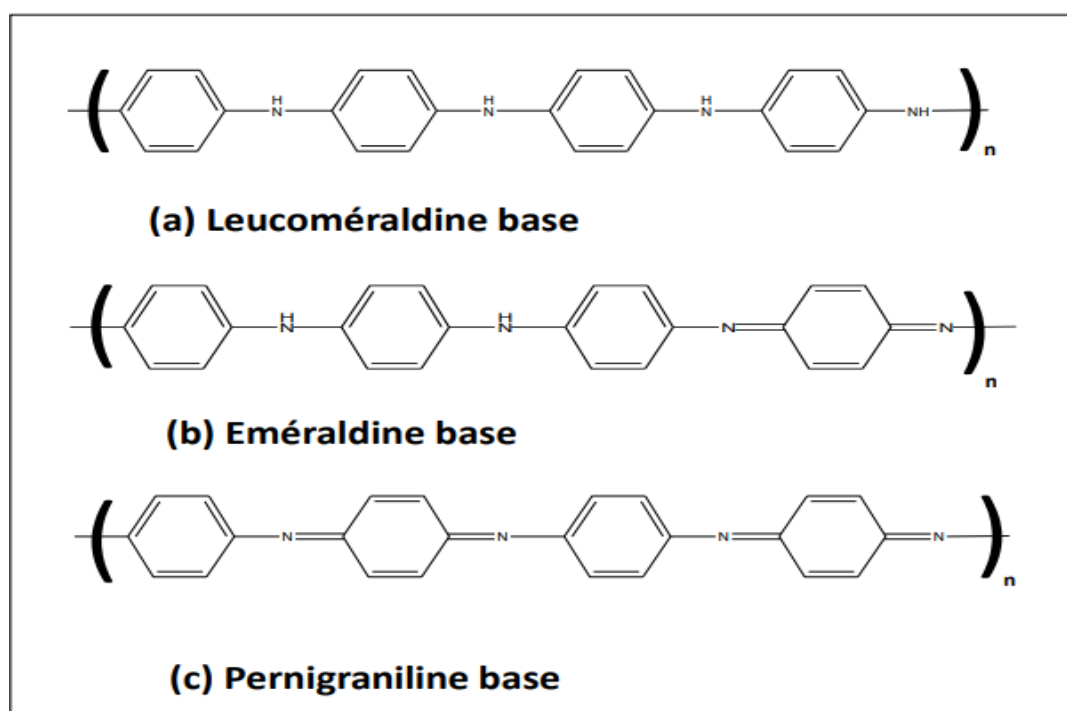
La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée dans la figure (I.7) Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline



**Figure (I.7)** Structure générale de la polyaniline. La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère [3].

A chaque degré d'oxydation  $x$  correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres.

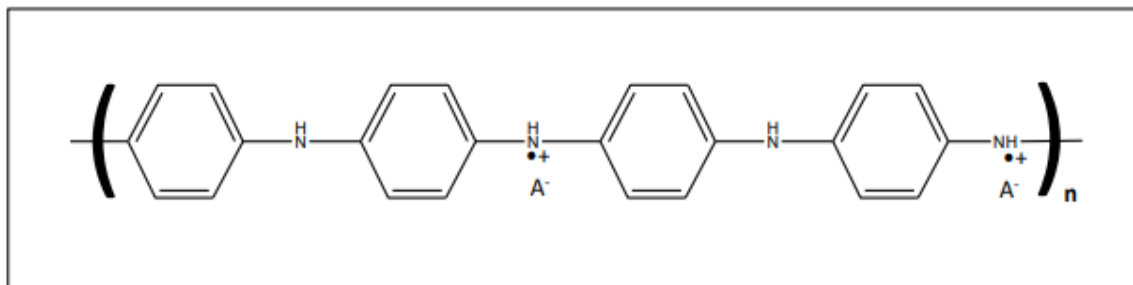
Les formes dites base de polyaniline décrites dans la figure (I.8) ont une conductivité inférieure à  $10^{-5}$  S/cm. Les formes totalement réduite leucoéméraldine base (a) et totalement oxydée pernigraniline base (c) sont instables dans l'air. La leucoéméraldine base sous forme de poudre blanche est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine base (b) [41,42]. La pernigraniline base, qui se présente sous forme de poudre rouge, partiellement cristalline subit une dégradation hydrolytique qui mène à une coupure de chaînes [43–45]. En revanche, l'éméraldine base, de couleur bleu foncé, correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline stable dans l'air et pouvant être stockée pendant plusieurs mois sans modification de sa structure chimique. En raison de sa stabilité, l'éméraldine base est la forme la plus étudiée de polyaniline base. L'éméraldine base est soluble dans certains solvants polaires tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).



**Figure (I.8)** Différentes formes de la polyaniline base.

La seule forme conductrice de la polyaniline est la forme éméraldine sel figure (I.9), de couleur verte et pouvant atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm [46]. Elle possède des charges apportées par dopage (protonation). Contrairement à la

forme émeraude base, la forme émeraude sel est insoluble dans la plupart des solvants usuels, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, et reste donc difficile à mettre en œuvre dans les procédés standard de microfabrication.

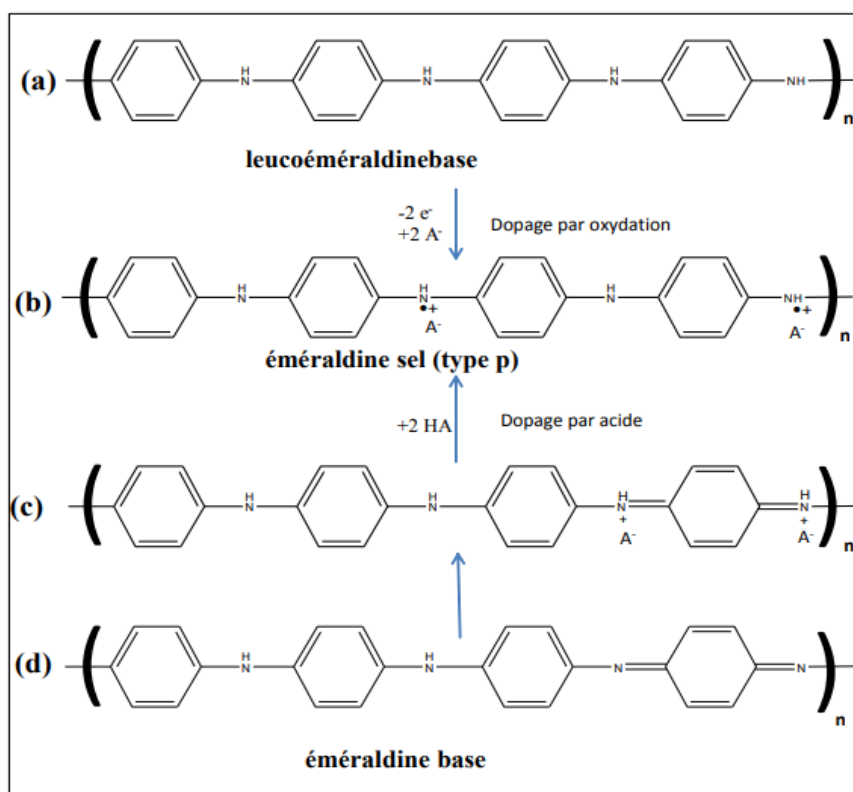


**Figure (I.9)** Forme conductrice émeraude sel de la polyaniline.

### *1.1.5.2 Dopage de la polyaniline*

Les deux types de dopage qui peuvent être appliqués dans le cas de la polyaniline, sont des dopages par réactions d'oxydo-réduction ou acido-basique. Sur le schéma de la figure (I.10) la procédure de protonation de la polyaniline est présentée. L'oxydation partielle de la leucoéméraude base figure (I.10 (a)), conduit à la formation d'émeraude sel figure (I.10 (b)). On peut obtenir le même produit par protonation de la forme émeraude base figure (I.10 (d)) [47]. La protonation des groupes imine de la polyaniline s'accompagne de l'insertion d'anions dans le polymère pour neutraliser la charge positive de la chaîne polymère. Les acides les plus utilisés pour doper la polyaniline émeraude base sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide camphorsulfonique (CS)

Les interactions entre les charges positives et les électrons  $\pi$  du polymère mènent à une distribution uniforme des charges le long de la chaîne polymère, en formant des polarons avec une forte stabilisation énergétique figure (I.10 (b))[48,49]. Les deux types de dopage conduisent à une polyaniline semi-conductrice de type p, dans laquelle les porteurs de charges sont positifs. Il est aussi possible de synthétiser de la polyaniline de type n par dopage avec un réducteur fort (NaH, KH) [50]. La forme conductrice de la polyaniline a été largement utilisée comme matériau actif d'électrode [51].



**Figure (I.10)** Dopage de la polyaniline.

### *1.1.5.3 Synthèse et dépôt par voie électrochimique*

La synthèse de la polyaniline par voie électrochimique a été développée au début des années soixante [40]. Les films polymère sont obtenus en mode galvanostatique (à courant constant), en mode potentiostatique (à potentiel constant) ou en mode potentiodynamique à vitesse de balayage en potentiel constante [39]. Les dépôts de polyaniline ont été préparés sur différents types de substrats conducteurs : verre conducteur revêtu d'une fine couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), Fe, Cu, Au, graphite, ... [52,53]. La polymérisation électrochimique est le plus souvent effectuée dans des milieux aqueux à faible pH en utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte support [45,54–56]. La polymérisation électrochimique de l'aniline est en général réalisée à température ambiante, mais quelques expériences comparatives ont été effectuées à 0 C° [57]. L'état d'oxydation du polymère est contrôlé par le potentiel de l'électrode. Comparée à la synthèse chimique, cette technique présente plusieurs avantages [58,59]: (i) aucune extraction à partir du mélange de monomères solvant/oxydant n'est nécessaire, (ii) le degré d'oxydation du polymère et l'épaisseur de la couche déposées peuvent être contrôlés par les paramètres d'électropolymérisation (courant ou potentiel imposé ou nombre de cycles

voltampérométriques), (iii) la synthèse du polymère et le dépôt du polymère sur le substrat sont réalisés simultanément. Néanmoins, cette méthode possède aussi des inconvénients : cette technique n'est pas adaptée aux substrats non conducteurs et le dépôt sur substrats oxydables est difficile car la dissolution du métal dans le milieu de polymérisation se produit souvent à des potentiels moins anodiques que le potentiel d'oxydation de l'aniline. Cette dissolution du métal peut soit entraver totalement la formation du dépôt polymère ou conduire à des films de mauvaise qualité.

#### 1.1.5.4 Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Même si de nombreuses équipes se sont intéressées au mécanisme de polymérisation de l'aniline [46,60–63] ces mécanismes restent encore à ce jour mal connus. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical figure (I.11).

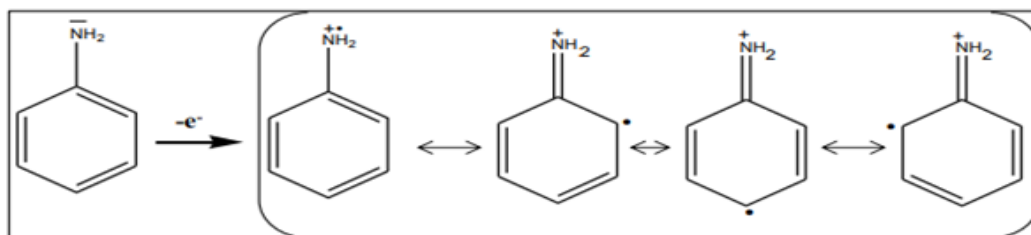


Figure (I.11) Formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline figure (I.12).
- ou le couplage de deux cations radicaux figure (I.13).

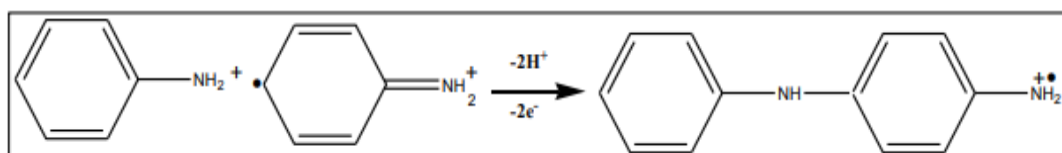
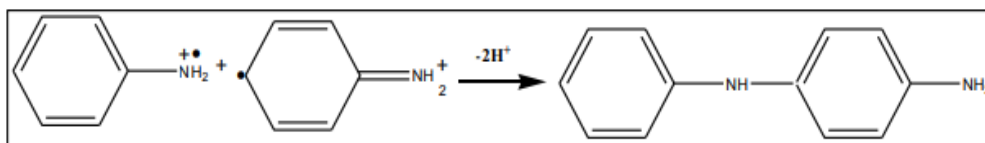


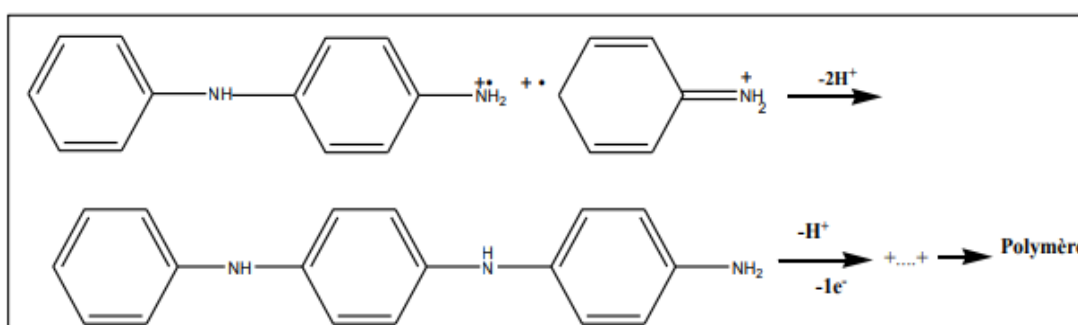
Figure (I.12) Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.





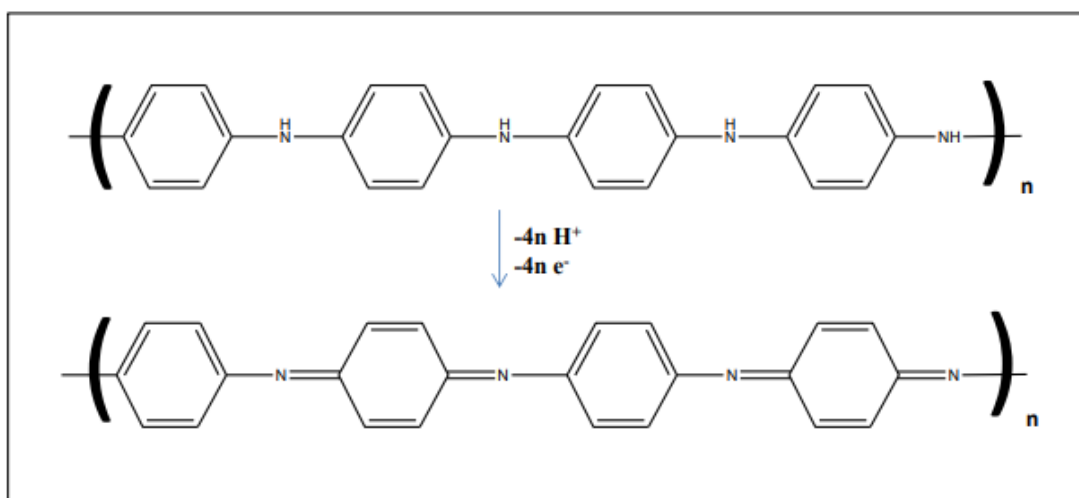
**Figure (I.13)** Couplage de deux cations radicaux.

Dans la littérature le deuxième mécanisme est plus largement accepté. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical figure (I.14)



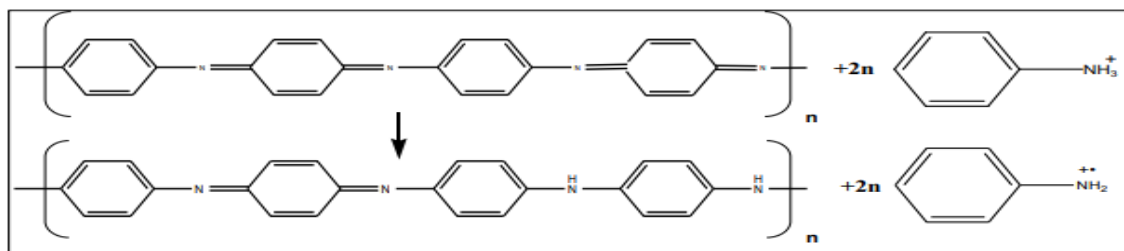
**Figure (I.14)** Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline, comme schématiquement présenté figure (I.15).



**Figure (I.15)** Oxydation de la forme leucoéméraldine.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère figure (I.16).



**Figure (I.16)** Transformation de l'état totalement oxydé ( $x = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $x = 0.5$ ).

La polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme éméraldine sel.

## I.2 Semi-conducteur Tellure de cadmium (CdTe)

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge), mais aussi des composés (alliage) II-VI ou IV-VI, ou aussi un alliage de II- IV-VI.

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI du tableau périodique des éléments chimiques comme montré sur le tableau (I.1).

**Tableau (I.1)** Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.

Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne
I A-B	II A-B	III B	IV B	V B	VI B	VII B
Li <sup>3</sup>	Be <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>

Les semi-conducteurs de composés binaires sont constitués de deux éléments inorganiques distincts et représentent une famille de matériaux très étendue. Ils peuvent être constitués de deux éléments de la même colonne IV, d'éléments des colonnes III et V, notés composés III-V ou d'éléments des colonnes II et VI : composés II-VI tels que (CdTe, CdS, CaS, CaSe et SrS) ou encore des composés de type IV-VI.

Pour les atomes II-VI une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [64]. La liaison II-VI est donc iono-covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leurs propriétés remarquables, les bonnes : (forte bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes : (faible rigidité). Les propriétés optiques de ces composés leur confèrent diverses applications potentielles dans plusieurs domaines.

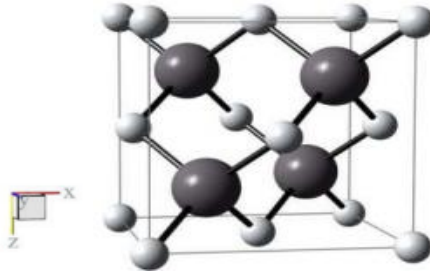
## **I.2.1 Propriétés structurales et électroniques du tellure de cadmium (CdTe)**

### ***I.2.1.1 Présentation du matériau semi-conducteur CdTe***

Le CdTe est un semi-conducteur binaire, de la famille (II-VI) de masse molaire 240 g/mole, formé d'un élément métallique, le cadmium ( $Z = 48, 4d^{10}5s^2$ ) et d'un élément semi-métallique, le tellure ( $Z = 52, 4d^{10}5s^2 5p^4$ ). Ce composé possède un numéro atomique élevé qui lui confère un coefficient d'absorption important pour les photons, et une bande interdite de 1,44 eV [65] bien adaptée au spectre solaire. Ces propriétés font de ce matériau un bon candidat non seulement dans le domaine du photovoltaïque, mais aussi pour l'absorption de rayonnements plus énergétiques tels que les rayons X.

### ***I.2.1.2 Structure cristalline du CdTe***

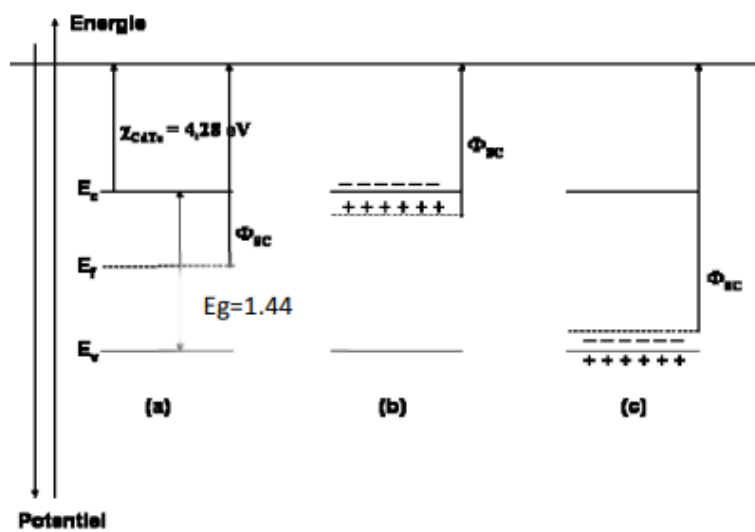
Deux structures cristallines sont possibles dans le cas d'un composé binaire : la structure de type hexagonale compacte (wurtzite) et celle de type cubique (blende de zinc). La structure cristallographique du CdTe est du type zinc-blende. Les atomes de cadmium et de tellure sont disposés selon deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube du réseau. Les nœuds d'un des réseaux cubiques à faces centrées sont occupés par les atomes de cadmium (Cd) tandis que ceux de l'autre réseau sont occupés par les atomes de tellure (Te) figure (I.17). Ainsi, autour de chaque atome d'une espèce, quatre atomes de l'autre espèce sont disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier



**Figure (I.17) :** Maille élémentaire de la structure cubique de CdTe. Les sphères claires représentent les atomes de cadmium et les sphères foncées ceux de tellure.

### I.2.2 Propriétés électriques du CdTe

La structure de bande du CdTe présente une bande d'énergie interdite (BI) de largeur  $E_g$  séparant la bande de valence quasiment remplie d'électrons de la bande de conduction quasiment vide. Le niveau de Fermi noté  $E_f$  est défini comme l'énergie à laquelle la probabilité théorique d'occupation par les électrons est de 0,5. Par analogie avec les métaux, ce niveau est identifié avec le travail de sortie électronique  $q \Phi_{sc}$  qui correspond à l'énergie minimale nécessaire pour faire passer un électron du solide au vide immédiatement adjacent. La figure (I.18) représente les diagrammes énergétiques du CdTe dans les cas d'un matériau intrinsèque, dopé n et p. L'affinité électronique notée  $\chi_{CdTe}$ , est définie comme la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le vide. Pour un matériau intrinsèque, le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande interdite, un dopage de type n le rapproche de la bande de conduction tandis qu'un dopage p le rapproche de la bande de valence.



**Figure (I.18)** Représentation schématique des diagrammes d'énergie dans les cas d'un matériau intrinsèque (a), dopé n (b) et dopé p (c).

Le tableau (I. 2) résume quelques propriétés électriques du CdTe [65]. :

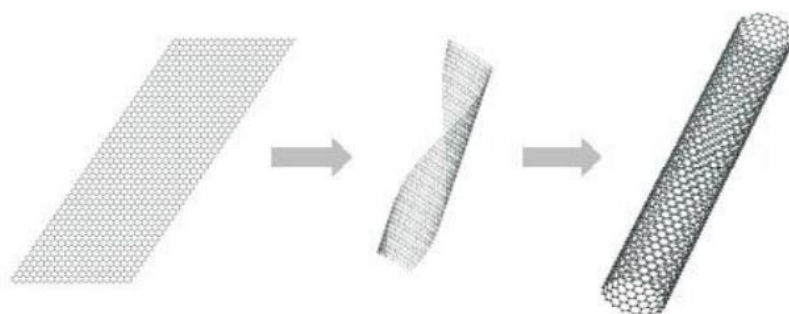
**Tableau I.2.** Propriétés électriques du CdTe

Le gap ( $E_g$ )	1.44 eV
L'affinité ( $X$ )	4.28 eV
La mobilité des trous	60 à 90 $\text{cm}^2/\text{v.s}$
La mobilité des électrons	800 à 1100 $\text{cm}^2/\text{v.s}$
$\tau_p$	1 $\mu\text{s}$
$\tau_n$	1 $\mu\text{s}$
conductivité	P

### I.3 Nanotubes de carbone

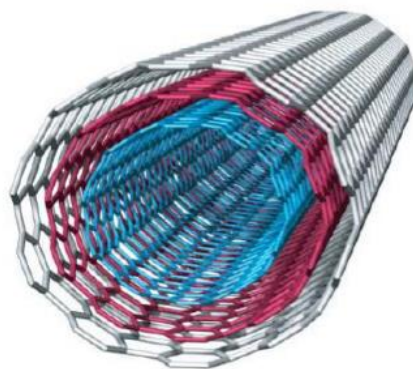
#### I.3.1 Définition

Un nanotube de carbone est un feuillet de graphite formé d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal figure (I.19), comme un nid d'abeilles, et enroulé sur lui-même. Son diamètre est de l'ordre du nanomètre, sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres. À chacune de ses deux extrémités se trouve une demi-molécule de fullerène. Cette molécule est constituée de 60 atomes de carbone, son diamètre est d'environ un nanomètre et elle est formée d'hexagones et de pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique, semblable à un ballon de football.



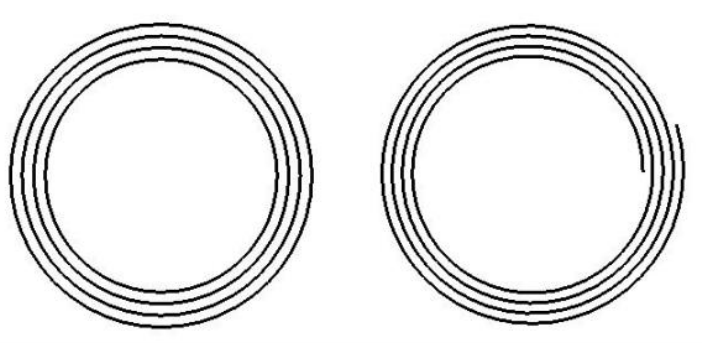
**Figure (I.19)** Du graphène au nanotube de carbone.

Comme il existe des Nanotubes multifeuillets (ou multiparois = Multiwalled carbon nanotubes), ces nanotubes multifeuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres la figure (I.20). Cette structure est communément appelée poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillets est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre. La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multifeuillets s'empilent est a priori aléatoire. Il n'a pas été mis en évidence un empilement selon des règles préférentielles entre les différents feuillets. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, La structure des nanotubes multifeuillets de type poupée russe décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales laissent envisager que les nanotubes multifeuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin. D'autres études suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multifeuillets, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type poupée russe, tandis que les tubes extérieurs possèdent une structure plus défectueuse de type rouleau de parchemin.



**Figure (I.20)** Structure schématique d'un MWNT, où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène

Enfin, une étude postérieure montre que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières.



**Figure (I.21)** Structures possibles des CNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin

### **I.3.2 Propriétés physiques des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles. Comme par exemple : Une très faible déformation sous charge : module d'Young axial (550-1060 GPa) pour (SWNT) contre 210 pour l'acier au carbone, une très forte résistance à la traction : (150 GPa), plus de 100 fois supérieure à l'acier ultra-résistant., une très forte conductivité thermique : (3000-6000 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) contre 400 pour le cuivre, une conductivité électrique : même niveau que le cuivre.

### **I.3.3 Propriétés thermiques**

L'étude des propriétés thermiques des nanotubes est un domaine assez peu exploré en partie à cause des difficultés expérimentales. Des études sont encore nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes, en particulier dans le domaine des hautes températures, où les données expérimentales sont quasiment inexistantes.[66]. Les matériaux carbonés sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique. C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire [67] pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques des nanotubes qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées. Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de (1800 à 6000 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) pour un fagot isolé et à température ambiante. [68].

### **I.3.4 Propriétés optiques**

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses des nanotubes monocouches [69]. Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bons limiteurs optiques comme le (C60) ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou dans le proche infrarouge. Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large. D'autres solvants ont été essayés comme l'éthylène glycol [70] ou le chloroforme. [69]. Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction absorption diffusion.

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur. [71].

Des études commencent d'apparaître également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge. [72].

### **I.3.5 Propriétés de capillarité**

Le nanotube peut être considéré comme un « nano fil » creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux [73,74] ou bien des macromolécules [75]. De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [76]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée [77].

### **I.3.6 Applications technologiques des nanotubes de carbone :**

Les nanotubes de carbone et grâce à leurs dimensions nanométriques et leurs propriétés spécifiques sont des matériaux très intéressants du point de vue applications. Vu leur très important facteur de forme, ils sont d'excellents émetteurs d'électrons sous faible champ. Cela intéresse particulièrement l'industrie des écrans plats. Ils peuvent stocker une quantité importante d'hydrogène et intéressent donc l'industrie des batteries.

L'application la plus directe envisagée consiste à les utiliser comme additifs pour polymères (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères) [78]. Les propriétés



spécifiques des nanotubes de carbone peuvent ainsi être transposées dans des matrices, à condition d'assurer une bonne dispersion de l'additif dans le composite. Des matériaux composites haute performance ou des polymères conducteurs contenant des nanotubes peuvent trouver des applications dans l'automobile (peintures conductrices évitant l'emploi de solvants polaires), l'aéronautique (ailes d'avions, trains d'atterrissage des hélicoptères etc.). Il existe d'ailleurs déjà des prototypes utilisés par des sportifs de haut niveau (cyclistes utilisant des vélos dont le cadre est un matériau composite contenant des nanotubes, joueurs de tennis utilisant des raquettes à base de nanotubes de carbone, joueurs de hockey utilisant des crosses dopées en nanotubes de carbone...). Ils peuvent aussi être utilisés comme une peinture anti-fouling enrichie en nanotubes de carbone. La rigidité, la grande flexibilité et leur très faible diamètre, les nanotubes de carbone sont utilisés comme pointes dans les microscopies à force atomique, de plus sous forme de fibres macroscopiques [79]. Les nanotubes de carbone (CNT) sont une charge attrayante et prometteuse aussi dans le domaine de la protection contre la corrosion en raison de leur inertie chimique et de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques élevées. Les CNT peuvent combler les lacunes des métaux et des composites à base de polymères en formant une couche passive sur les métaux et peuvent donc fonctionner comme une charge anticorrosion[80].

## Chapitre II

### **MATERIAUX DE BASE ET TECHNIQUES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION**

Dans ce chapitre, nous décrirons successivement les produits chimiques utilisés, les électrodes, la cellule et l'appareillage utilisées pour les mesures électrochimiques. Les protocoles de synthèse et enfin les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux composites synthétisés dans ce travail (PAni+CdTe, PAni+CNT). Dans cette dernière partie, les protocoles utilisés pour les techniques suivantes seront détaillés, les techniques électrochimiques : voltampérométrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et les techniques spectrométriques : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB))

#### **II.1 Les produits chimiques utilisés**

L'aniline (Ani) (99,5 %), le tellure de cadmium (CdTe) et l'acide disulfure ( $H_2SO_4$ , 98 %) ont été obtenus auprès d'Aldrich, le perchlorate de lithium ( $LiClO_4$ ) de marque Fluka a été utilisé comme électrolyte. Ce sel présente une bonne solubilité dans le l'eau et une bonne stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel. Ces réactifs chimiques ont été utilisés sans aucune autre purification. L'eau bidistillée a été utilisée tout au long des expériences.

#### **II.2. Dispositif expérimental**

##### **II.2.1. Montage et appareillage électrochimique**

Les expériences sont effectuées à l'aide d'un Potentiostat-Galvanostat (Voltalab PGZ401) piloté par un logiciel VoltaMaster 4, permettant de contrôler les données en fonction du type de la technique choisie **figure (II.1)**. Le dispositif offre la possibilité d'effectuer un tracé direct de la courbe de polarisation (I, E)

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

##### **Cellule électrochimique**

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule d'électrolyse classique de volume 20.0 ml.

## Electrodes

Pour l'étude électrochimique, nous avons utilisé un système à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

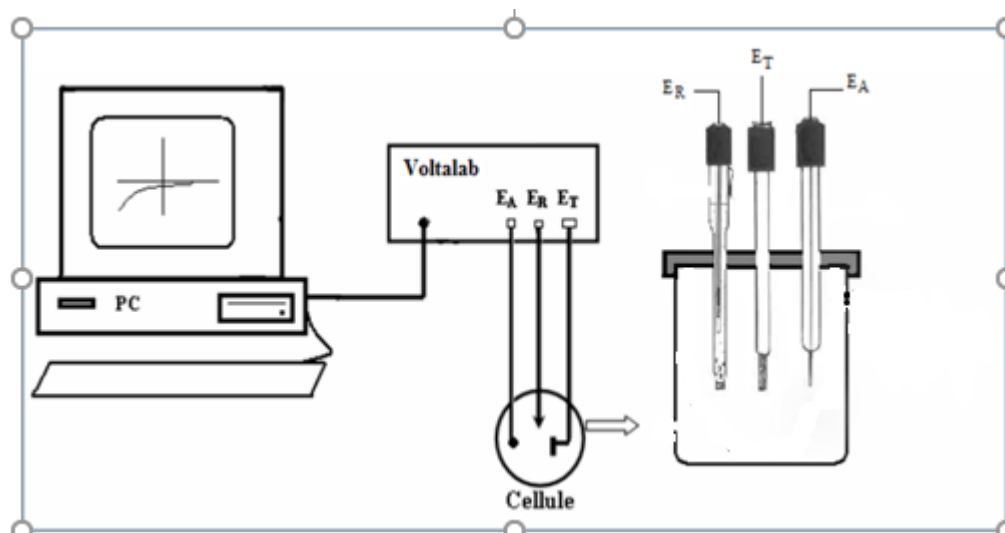
➤ **Electrode de travail** : Les dépôts ont été effectués sur des lames transparentes d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) – produit SOLEMS (résistivité de  $12 \Omega/\text{cm}^2$ , épaisseur de 1,1 mm, surface de  $1 \text{ cm}^2$ ), pour l'étude de la corrosion, l'électrode de travail est un acier doux XC70 (acier au carbone) de diamètre 3 mm et d'une composition (% en poids) présentée dans le tableau (II.1).

Tableau (II.1) Composition chimique de l'acier (XC70) étudié.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,065	0,2451	0,685	0,002	0,001	0,042	0,005	0,026	0,042
Cu		Nb		Ti		V		Fe
0,010		0,067		0,019		0,014		97,77

➤ **Electrode auxiliaire** : Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. La contre électrode utilisée au cours de ce travail est en platine.

➤ **Electrode de référence** : C'est une demi-cellule correspondant à un système électrochimique réversible et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition en réactifs de la solution dans laquelle elle est plongée. Elle inclue une jonction ionique (frité de porosité 4) qui sert d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser dans laquelle elle est plongée. Il existe plusieurs types d'électrode de référence : électrode normale à hydrogène (ENH), électrode de référence au calomel saturé (ECS), électrode de chlorure d'argent (Ag/AgCl). Pour notre travail, l'électrode qui a été utilisée pendant l'élaboration de notre dépôt est une électrode de référence (chlorure mercureux/mercure chlorure de potassium) KCl. Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0.24 V à 25°C.



**Figure (II.1)** Représentation schématique d'un système électrochimique comportant trois électrodes distinctes (électrode de travail, de référence et auxiliaire).

### II.2.2 Description du milieu d'étude

La synthèse électrochimique du composite polyaniline/CdTe par voltammétrie cyclique (cyclage) est effectuée à température ambiante. L'aniline ( $10^{-1}$  M) est dissous dans la solution électrolytique  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. La poudre de semi-conducteur (CdTe) est ensuite ajoutée à différentes concentrations. L'électrolyse est effectuée à une vitesse de balayage égale à 10 mV/ s dans un domaine de potentiel compris entre  $-0.2$  et  $0.9$  V/ ECS. Les films d'électrodes obtenus sont transférés dans une solution électrolytique de même composition mais exempte d'aniline et de CdTe. La synthèse électrochimique du nanocomposite polyaniline/CNT est effectuée dans un système à trois électrodes : l'ITO est utilisé comme électrode de travail, la contre électrode est une lame en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS).

### II.2.3. Préparation de surface des substrats

Les substrats utilisés pour les dépôts sont selon le cas, des substrats en verre recouvertes d'ITO ( $1 \times 2$  cm<sup>2</sup>) de  $12 \Omega/\text{cm}^2$  de résistivité et permettant une transmittance de 75-85 % dans le domaine du visible (Solems, France). La qualité du dépôt dépend de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, il faut vérifier que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni salissures. Ces conditions sont indispensables pour l'uniformité et la bonne adhérence du dépôt au substrat.

La préparation des substrats a été faite suivant ces étapes :

- a) **Dégraissage chimique** : Solution à base de l'acétone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) pendant 5 minutes puis rinçage à l'eau bi-distillée.
- b) **Décapage chimique** : Solution à base d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> en présence d'un même volume de l'eau distillée pendant quelques secondes.
- c) **Rinçage** : eau bi-distillée suivi d'un séchage.

## II.3 Techniques électrochimiques

### II.3.1 Voltampérométrie cyclique

#### a) Principe de la méthode

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction du potentiel imposé. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E<sub>i</sub> (potentiel initial) et E<sub>f</sub> (potentiel final). Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons, dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

Le tracé du voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible figure (II-2), permet de déterminer les paramètres  $i_{pa}$  et  $i_{pc}$  correspondant respectivement au courant de pic anodique et au courant de pic cathodique ainsi que les deux potentiels associés E<sub>pa</sub> et E<sub>pc</sub>. Le rapport [Ox]/[Red] à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{Ox}{Red} \right) \quad (II - 2)$$

Avec R, constante des gaz parfaits, F le Faraday (96485 c), T la température absolue et E<sup>0</sup> le potentiel standard, (Ox) et (Red) sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red → Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration

en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydante et réductrice sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent  $E'^0$  est égal à  $(E_{pa} + E_{pc})/2$ . La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre  $n$  d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs,  $i_{pc}$  décroît et  $i_{pa}$  croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25 °C, nous avons :

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$ . De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ .

Dans le cas d'un système irréversible,  $\Delta E_p$  est supérieure à  $0,059/n$  et le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  est différent de 1. En effet, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de  $\Delta E_p$  tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur  $(E_{pa} + E_{pc})/2$  permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié[81], permettant de montrer l'influence des différents substituants et la nature des atomes sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

Le courant  $i$  dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique,  $i_f$ , et le courant capacitif,  $i_c$  [82]. Le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

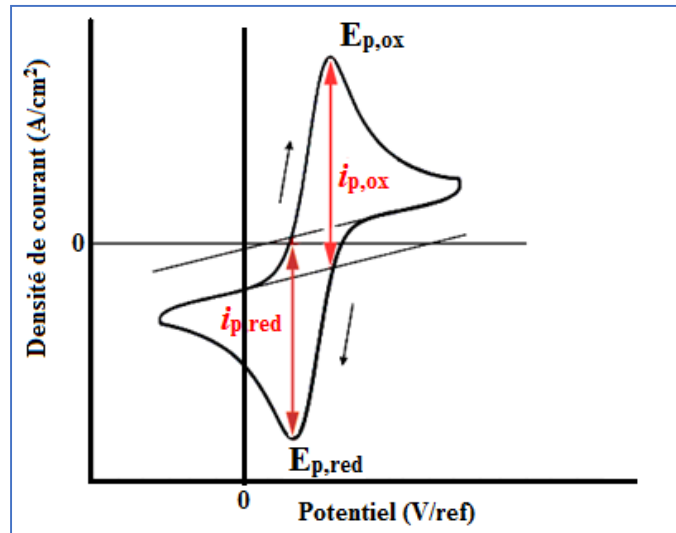
$$i = i_c + i_f = dQ_c / dt + dQ_f / dt \quad (\text{II} - 3)$$

Avec  $i$  le courant total,  $i_c$  et  $i_f$  les courants capacitif et faradique,  $Q_c$  et  $Q_f$  les charges capacitive et faradique et  $t$  le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration en l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant

est usuellement normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant  $j = i/A$ .

Dans ce travail, toutes les mesures sont normalisées par rapport à l'aire géométrique de l'électrode et la densité de courant est exprimée en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .



**Figure (II.2)** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

### b) Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltampérométrie cyclique [83]

Les caractéristiques de la courbe (I, E) résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électroactives en présence.

L'évolution des pics cathodiques et anodiques pouvant apparaître sur l'allure du voltamogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme :

- ❖ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic ( $E_p$ ) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- ❖ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.

- ❖ Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- ❖ Si  $E_p=f(\log v)$  est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à  $-30/\alpha n$  (mV), il s'agit d'un transfert lent.
- ❖ Si  $E_p=f(\log v)$  est une courbe et  $I_p=f(v^{1/2})$  une droite ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus r g  par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

### II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte [84]. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. En général, Cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boite noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  figure (II.3).





**Figure (II.3)** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ .

En termes d'impédance, à l'instant  $t$ , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode qui est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II} - 4)$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe.

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| e^{j\omega t} \quad (\text{II} - 5)$$

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\varphi$  :

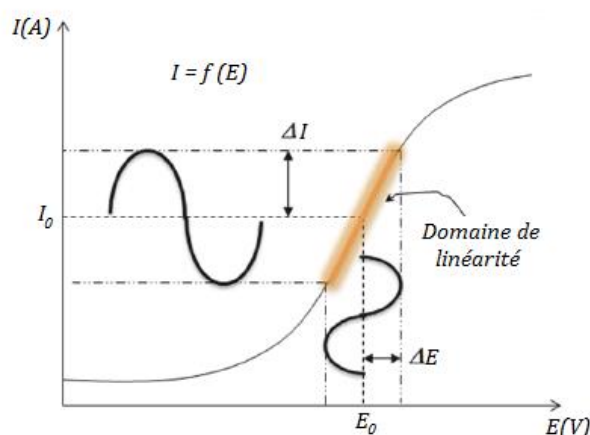
$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II} - 6)$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{II} - 7)$$

$$\text{Avec : } j = \sqrt{-1}$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé figure (II.4).



**Figure (II.4)** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II} - 8)$$

Où, en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ .

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II} - 9)$$

$$\text{Où : } Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad (\text{II} - 10)$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\varphi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

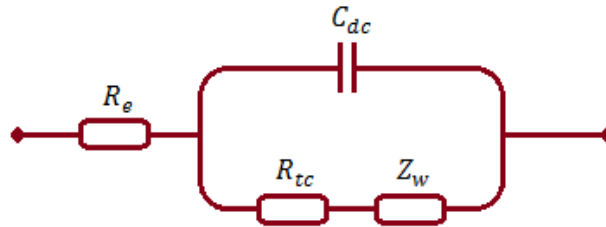
$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (\text{II} - 11)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_j / Z_r) \quad (\text{II} - 12)$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad (\text{II} - 13)$$

$$Z_j = |Z| \sin \varphi \quad (\text{II} - 14)$$

Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de *Randles* [85]. Il se compose généralement de quatre éléments : une résistance représentant la résistance de l'électrolyte due à la chute ohmique  $R_e$ , un condensateur représentant la capacité de double couche  $C_{dc}$ , une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , et l'impédance de Warburg  $Z_w$  qui représente les phénomènes de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée Figure (II.5)



**Figure (II.5)** Circuit équivalent de Randles.

L'impédance totale  $Z$  de ce circuit est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_{dc} Z_F} = R_e + \frac{1 - j\omega C_{dc} Z_F}{1 + (\omega C_{dc} Z_F)^2} \quad (\text{II} - 15)$$

$$\text{Avec : } Z_F = R_{tc} + \sigma(1 - j)\omega^{-0.5} \quad (\text{II} - 16)$$

$\sigma$ : Coefficient de Warburg.

Aux hautes fréquences, l'impédance de Warburg  $Z_w$  est négligeable, alors  $Z_F$  tend vers  $R_{tc}$ . L'expression de l'impédance équivalente est donnée par :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (\text{II} - 17)$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \quad (\text{II} - 18)$$

Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante par ce que le système est commandé par des processus de diffusion, l'impédance équivalente est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + R_{tc} + \sigma \omega^{-0.5} \quad (\text{II} - 19)$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\sigma \omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad (\text{II} - 20)$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(\omega)$  sont couramment utilisées :

**A) Diagramme de Nyquist :** Représentation graphique dans un plan complexe de la partie imaginaire  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$  de la fonction de transfert.

Pour les hautes fréquences on a l'équation :

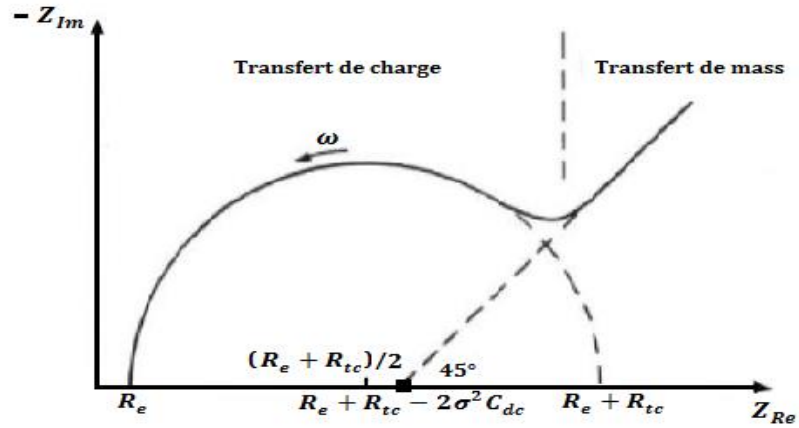
$$\left[ Z_{Re}(\omega) - \left( R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + Z_{Im}(\omega)^2 = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad (\text{II} - 21)$$

C'est une équation d'un arc avec un rayon de  $(R_{tc}/2)$ . (Figure II.7)

Pour les basses fréquences on a l'expression suivante :

$$Z_{Im}(\omega) = -Z_{Re}(\omega) + R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad (\text{II} - 22)$$

C'est une équation d'une droite de pente -1 (inclivée de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des abscisses, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses est à  $R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}$ . Figure (II.6).



**Figure (II.6)** Diagramme de Nyquist pour un système faradique.

**B) Diagramme de Bode :** Représentation graphique du logarithme du module de la fonction de transfert  $\log |Z(\omega)|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\log(f)$  figure (II.7).

Pour les hautes fréquences :

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II} - 23)$$

$$= \left[ \left( R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 + \left( \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II} - 24)$$

$$\varphi = \text{arctg} \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad (\text{II} - 25)$$

$$= \text{arctg} \frac{-\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}}{R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}} \quad (\text{II} - 26)$$

$$= \text{arctg} \frac{-\omega C_{dc} R_{tc}^2}{R_e [1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2] + R_{tc}} \quad (\text{II} - 27)$$

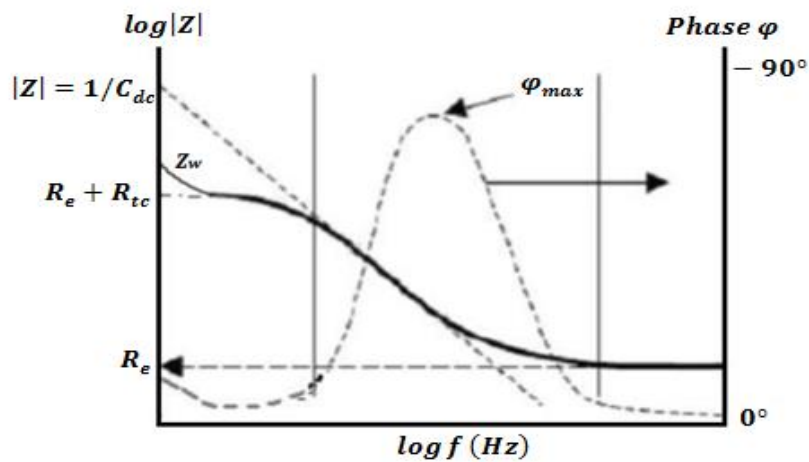
Pour les basses fréquences :

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II} - 28)$$

$$= [(R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5})^2 + (\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II} - 29)$$

$$\varphi = \text{arctg} \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad (\text{II} - 30)$$

$$= \text{arctg} \frac{\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc}}{R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5}} \quad (\text{II} - 31)$$



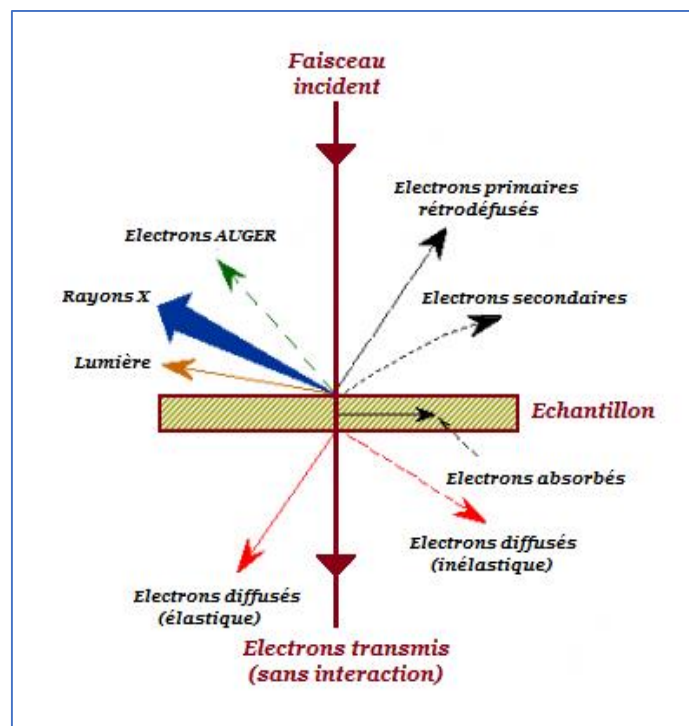
**Figure (II.7)** Diagramme de Bode pour un système faradique.

## II.4. Techniques de Caractérisation spectrométriques

### II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces [86]. Cette technique est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Elle permet d'observer la morphologie des films préparés en explorant leur surface avec un faisceau d'électrons accélérés. Cette technique est utilisée dans une large gamme de domaines scientifiques: chimie, science des matériaux, géologie, biologie ou encore physique, parce que la surface des solides est fortement liée à leurs propriétés. Dès que

la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau. figure (II.9).



**Figure (II.8)** Ensembles des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

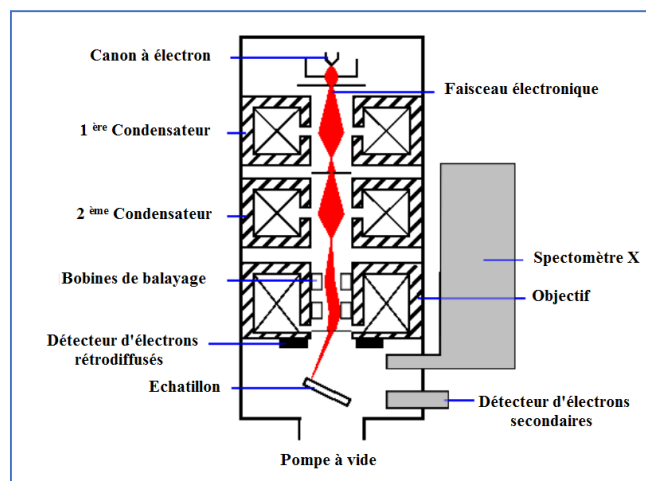
Les principaux types d'électrons produits après l'impact sont les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les électrons transmis et les rayons X. La différence entre ces types d'électrons est liée à leurs énergies. Les électrons émis présentant un intérêt pour la MEB sont les électrons secondaires. Ces derniers sont produits en même temps que les électrons rétrodiffusés. Le nombre d'électrons secondaires représente en général la moitié des électrons rétrodiffusés. Ces électrons secondaires sont issus des interactions entre le faisceau incident et les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau. Cet effet conduit à l'éjection de ces derniers électrons dont l'énergie est de quelques eV. Les électrons secondaires sont produits dans une épaisseur de l'échantillon variant de 50 à 500 Å et leur faisceau est plus large en diamètre que le faisceau incident [87].

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : une canon d'électrons (faisceau), une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs permettant l'obtention d'un fin faisceau, un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, un détecteur

d'électrons couplé à un amplificateur de signal permet d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la figure (II.10).

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un canon d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Ces analyses sont réalisées par un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque Jeol : JSM-7001F de l'université Ferhat Abbas II (bloc de recherche scientifique).



**Figure (II.9)** Schéma de principe d'un MEB

#### II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. La diffraction de rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux, qu'ils soient à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils, elle permet également de déterminer les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [88].



Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié figure (II.11). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés. L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [89,90] :

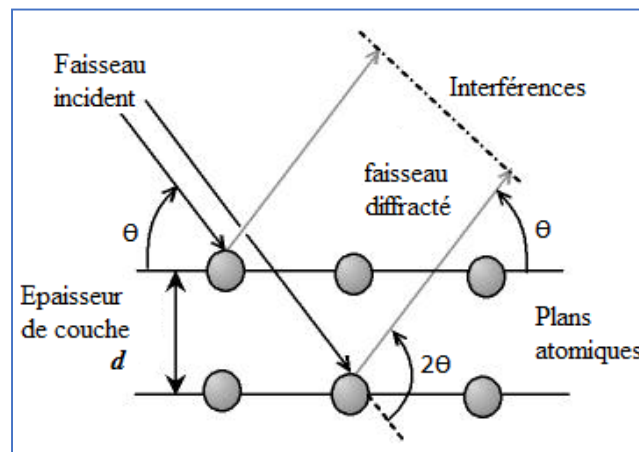
- Le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.
- Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents. Et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II} - 34)$$

Où :

- $n$  : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.
- $\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident.
- $d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire.
- $\theta$  : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Le diffractomètre employé dans ce travail est de type : "BRUKERS D8" (Université de Sétif). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu  $K\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ .



**Figure (II.10)** Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

## REFERENCES

- [1] Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1977;578–580.
- [2] Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40:2574–2580.
- [3] MacDiarmid AG. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40:2581–2590.
- [4] Heeger AJ. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40:2591–2611.
- [5] Willstätter R, Dorogi S. Über Anilinschwarz. III. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1909;42:4118–4135.
- [6] Datta RL, Sen JN. NEUTRAL POTASSIUM PERSULFATE AS A REAGENT IN ORGANIC CHEMISTRY. *Journal of the American Chemical Society*. 1917;39:747–750.
- [7] Chiang CK, Fincher Jr CR, Park YW, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*. 1977;39:1098.
- [8] Chiang CK, Druy MA, Gau SC, et al. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . *Journal of the American Chemical Society*. 1978;100:1013–1015.
- [9] Rannou P, Nechtschein M. Aging studies on polyaniline: conductivity and thermal stability. *Synthetic metals*. 1997;84:755–756.
- [10] Brožová L, Holler P, Kovářová J, et al. The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media. *Polymer Degradation and Stability*. 2008;93:592–600.
- [11] Joubert M, Bouhadid M, Bégué D, et al. Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices. *Polymer*. 2010;51:1716–1722.
- [12] Macdiarmid AG, Chiang J-C, Halpern M, et al. “Polyaniline”: interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1985;121:173–180.
- [13] Chiang J-C, MacDiarmid AG. ‘Polyaniline’: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*. 1986;13:193–205.
- [14] Blinova NV, Stejskal J, Trchová M, et al. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European polymer journal*. 2007;43:2331–2341.
- [15] Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in polymer science*. 2009;34:783–810.
- [16] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic metals*. 2013;177:1–47.

- [17] Liana DD, Raguse B, Gooding JJ, et al. Toward paper-based sensors: turning electrical signals into an optical readout system. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7:19201–19209.
- [18] Dhand C, Das M, Datta M, et al. Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011;26:2811–2821.
- [19] Dhand C, Dwivedi N, Mishra S, et al. Polyaniline-based biosensors. *Nanobiosensors in disease diagnosis*. 2015;4:25.
- [20] Choi HJ, Kim TW, Cho MS, et al. Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. *European polymer journal*. 1997;33:699–703.
- [21] Shim GH, Han MG, Sharp-Norton JC, et al. Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18:594–601.
- [22] Lakard B, Herlem G, Lakard S, et al. Potentiometric pH sensors based on electrodeposited polymers. *Polymer*. 2005;46:12233–12239.
- [23] D'Aprano G. Etude des effets électroniques et stériques dans les dérivés alkyle et alkyloxy de la polyaniline. 1997;
- [24] Atkins PW, De Paula J. *Chimie physique*, 2e éd. 2004.
- [25] Ren YJ, Zeng CL. Effect of conducting composite polypyrrole/polyaniline coatings on the corrosion resistance of type 304 stainless steel for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008;182:524–530.
- [26] Hür E, Bereket G, Şahin Y. Corrosion inhibition of stainless steel by polyaniline, poly (2-chloroaniline), and poly (aniline-co-2-chloroaniline) in HCl. *Progress in organic coatings*. 2006;57:149–158.
- [27] Li Z, Ma L, Gan M, et al. Synthesis and anticorrosion performance of poly (2, 3-dimethylaniline)–TiO<sub>2</sub> composite. *Progress in Organic Coatings*. 2013;76:1161–1167.
- [28] Ghanbari K, Mousavi MF, Shamsipur M, et al. Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery. *Journal of Power Sources*. 2007;170:513–519.
- [29] Mostafaei A, Nasirpouri F. Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic coatings*. 2014;77:146–159.
- [30] Yan X, Hou M, Sun L, et al. AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:4358–4364.
- [31] Halik M, Klauk H, Zschieschang U, et al. Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors. *Advanced Materials*. 2003;15:917–922.

- [32] Babel A, Jenekhe SA. Field-effect mobility of charge carriers in blends of regioregular poly (3-alkylthiophene) s. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107:1749–1754.
- [33] Dimitrakopoulos CD, Mascaro DJ. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of research and development*. 2001;45:11–27.
- [34] Joo J, Epstein AJ. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. *Applied Physics Letters*. 1994;65:2278–2280.
- [35] Soto-Oviedo MA, Araújo OA, Faez R, et al. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. *Synthetic metals*. 2006;156:1249–1255.
- [36] Liu Z, Zhou J, Xue H, et al. Polyaniline/TiO<sub>2</sub> solar cells. *Synthetic metals*. 2006;156:721–723.
- [37] Nakajima T, Kawagoe T. Polyaniline: Structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*. 1989;28:629–638.
- [38] Wessling B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline). *Synthetic Metals*. 1998;93:143–154.
- [39] Letheby H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*. 1862;15:161–163.
- [40] Mohilner DM, Adams RN, Argersinger WJ. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *Journal of the American Chemical Society*. 1962;84:3618–3622.
- [41] Ray A, Asturias GE, Kershner DL, et al. Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synthetic Metals*. 1989;29:141–150.
- [42] Wu A, Venancio EC, MacDiarmid AG. Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes. *Synthetic Metals*. 2007;157:303–310.
- [43] MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 1989;88:317–332.
- [44] Yano J, Yamasaki S. Three-color electrochromism of an aramid film containing polyaniline and poly (o-phenylenediamine). *Synthetic metals*. 1999;102:1157.
- [45] Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1984;177:293–297.
- [46] Nicolas-Debarnot D, Poncin-Epaillard F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica chimica acta*. 2003;475:1–15.
- [47] Huang W-S, Humphrey BD, MacDiarmid AG. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1986;82:2385–2400.

- [48] Ping Z. In situ FTIR–attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base–acid transitions of polyaniline. Base–acid transition in the emeraldine form of polyaniline. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1996;92:3063–3067.
- [49] Zuo F, Angelopoulos M, MacDiarmid AG, et al. Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system. *Physical Review B*. 1987;36:3475.
- [50] Hua M-Y, Hwang G-W, Chuang Y-H, et al. Soluble n-doped polyaniline: synthesis and characterization. *Macromolecules*. 2000;33:6235–6238.
- [51] Lira-Cantú M, Gómez-Romero P. Electrochemical and chemical syntheses of the hybrid organic- inorganic electroactive material formed by phosphomolybdate and polyaniline. Application as cation-insertion electrodes. *Chemistry of materials*. 1998;10:698–704.
- [52] Syed AA, Dinesan MK. Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*. 1991;38:815–837.
- [53] Lallemand F, Auguste D, Amato C, et al. Electrochemical synthesis and characterization of N-substituted polypyrrole derivatives on nickel. *Electrochimica acta*. 2007;52:4334–4341.
- [54] Diaz AF, Logan JA. Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1980;111:111–114.
- [55] Wang B, Tang J, Wang F. The effect of anions of supporting electrolyte on the electrochemical polymerization of aniline and the properties of polyaniline. *Synthetic metals*. 1986;13:329–334.
- [56] Watanabe A, Mori K, Mikuni M, et al. Comparative study of redox reactions of polyaniline films in aqueous and nonaqueous solutions. *Macromolecules*. 1989;22:3323–3327.
- [57] Gholamian M, Contractor AQ. Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1988;252:291–301.
- [58] Picart S, Miomandre F, Launey V. À la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline. *Bull Union Phys*. 2001;95:581–592.
- [59] Abrantes LM, Correia JP, Savic M, et al. Structural modifications during conducting polymer formation—an ellipsometric study. *Electrochimica acta*. 2001;46:3181–3187.
- [60] Wallace GG, Teasdale PR, Spinks GM, et al. *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*. CRC press; 2008.
- [61] Takakubo M. Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline. *Synthetic metals*. 1989;33:19–26.
- [62] Ćirić-Marjanović G, Konyushenko EN, Trchová M, et al. Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment. *Synthetic Metals*. 2008;158:200–211.

- [63] Ćirić-Marjanović G, Trchová M, Stejskal J. Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2008;108:318–333.
- [64] Phillips JC. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*. 1970;42:317.
- [65] Abdullah RA, Razooqi MA, Al-Ajili AN. Characterization of the energy band diagram of fabricated SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe thin film solar cells. *International Journal of Physical and Mathematical Sciences*. 2013;7:1099–1103.
- [66] Izard N. Nanotubes de carbone: systemes pour la limitation optique [PhD Thesis]. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc; 2004.
- [67] Ruoff RS, Lorents DC. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *carbon*. 1995;33:925–930.
- [68] Hone J, Whitney M, Piskoti C, et al. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*. 1999;59:R2514.
- [69] Vivien L, Anglaret E, Riehl D, et al. Single-wall carbon nanotubes for optical limiting. *Chemical Physics Letters*. 1999;307:317–319.
- [70] Mishra SR, Rawat HS, Mehendale SC, et al. Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions. *Chemical Physics Letters*. 2000;317:510–514.
- [71] Marcoux PR. Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches: fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant. [PhD Thesis]. Université d'Angers; 2002.
- [72] Xu JM. Highly ordered carbon nanotube arrays and IR detection. *Infrared Physics & Technology*. 2001;42:485–491.
- [73] Ajayan PM. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*. 1993;361:333–334.
- [74] Grobert N, Hsu WK, Zhu YQ, et al. Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires. *Applied Physics Letters*. 1999;75:3363–3365.
- [75] Suenaga K, Tence M, Mory C, et al. Element-selective single atom imaging. *Science*. 2000;290:2280–2282.
- [76] Suenaga K, Sandré E, Colliex C, et al. Electron energy-loss spectroscopy of electron states in isolated carbon nanostructures. *Physical Review B*. 2001;63:165408.
- [77] Gohier A. Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientés par procédé plasma [PhD Thesis]. Université de Nantes; 2007.
- [78] Houdy P, Brechignac C, Lahmani M. *Les nanosciences. 2-Nanomatériaux et nanochimie. La collection Échelles*, Éditions Belin; 2006.

- [79] Bernard C. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules [PhD Thesis]. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I; 2007.
- [80] Daneshvar-Fatah F, Nasirpouri F. A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*. 2014;248:63–73.
- [81] Bard AJ, Faulkner LR, Brisset JL. *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Masson; 1983.
- [82] Massari AM, Gurney RW, Schwartz CP, et al. Walljet electrochemistry: Quantifying molecular transport through metallopolymeric and zirconium phosphonate assembled porphyrin square thin films. *Langmuir*. 2004;20:4422–4429.
- [83] BENAICHA M. Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico-chimique et électrique [PhD Thesis]. 2010.
- [84] GABRIELLI C, TAKENOUTI H. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-techniques dynamiques. 2010;
- [85] Randles JEB. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the faraday society*. 1947;1:11–19.
- [86] Goodhew PJ, Humphreys J. *Electron microscopy and analysis*. 3rd Edition. New York: Taylor & Francis Pub; 2000.
- [87] Anghel AM. Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique. 2009;
- [88] ALLAM M. Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique [PhD Thesis]. Université de M'sila; 2018.
- [89] Defaÿ E. Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes [PhD Thesis]. Lyon, INSA; 1999.
- [90] Ng-Cheng-Chin F, Roslin M, Gu ZH, et al. On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998;31:L71.

### Chapitre III

## **Synthèse et analyse des propriétés électrochimiques et spectrométriques du matériau composite (PAni+CdTe) – utilisation comme revêtement anti-corrosif de l'acier XC70**

La polyaniline (PAni) est le membre le plus étudié de la famille des polymères conjugués conducteurs organiques en raison de ses propriétés prometteuses pour un certain nombre d'applications commerciales telles que : dispositifs d'affichage électrochromes, batteries rechargeables, condensateurs électrochimiques, capteurs électrochimiques et dans la protection contre la corrosion[1–6].

La polyaniline hautement conductrice de l'électricité (PAni) a la meilleure stabilité environnementale et est reconnue comme le seul polymère conducteur stable dans l'air à température ambiante[7].

De plus, le tellure de cadmium (CdTe) est un matériau semi-conducteur cristallin de la famille des alliages binaires II-VI, comprenant du cadmium et de tellure. Il présente des propriétés très avantageuses par rapport aux autres chalcogénures semi-conducteurs de cadmium, telles qu'une grande mobilité, et une simple contrôlabilité de sa conductivité (n à p et p à n).

La combinaison de polymères conducteurs avec ces matériaux offre un choix plausiblement réalisable[8–11]. Les matériaux composites résultants devraient afficher plusieurs propriétés synergiques entre le polymère et les nanoparticules métalliques, ce qui en fait des candidats potentiels pour de nouvelles applications dans plusieurs domaines, notamment : la catalyse[12,13], les capteurs[14–16], les dispositifs de mémoire[17,18], batteries[19–21] et protection contre la corrosion[22–24].

Le problème de la corrosion a pris une importance considérable, en raison de l'utilisation accrue des métaux et alliages dans la vie moderne[25]. La protection passive des métaux contre la corrosion est réalisée par des revêtements métalliques ou organiques tels que des polymères [26]. Ils limitent le flux d'éléments corrosifs agressifs en créant une barrière physique qui interdit le contact entre le métal et les éléments corrosifs. Bien que la plupart des revêtements ne soient pas parfaitement efficaces, ils réduisent considérablement le taux de corrosion. Il existe divers rapports récents sur les revêtements anti-corrosion à base de PAni et plus



particulièrement sur l'amélioration des performances des revêtements PANi pour la protection de l'acier dans des environnements en utilisant des nanoparticules comme additif de renforcement comme : TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, graphène et nanotubes de carbone. etc.

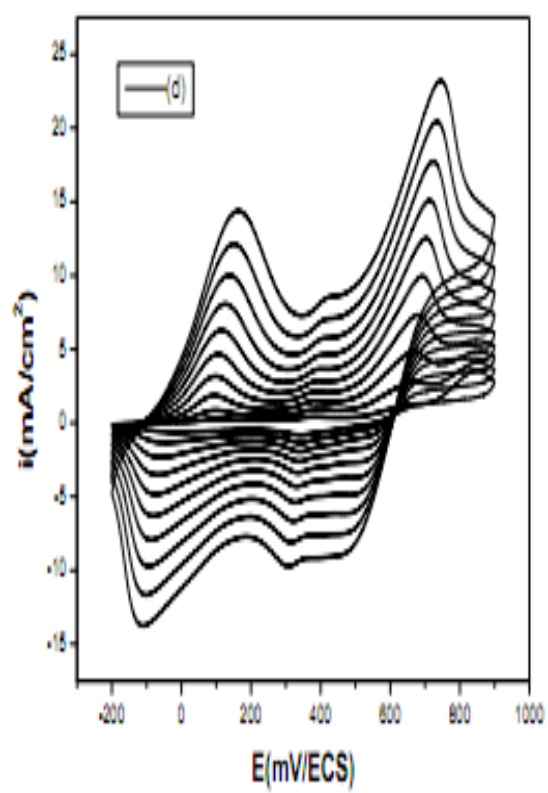
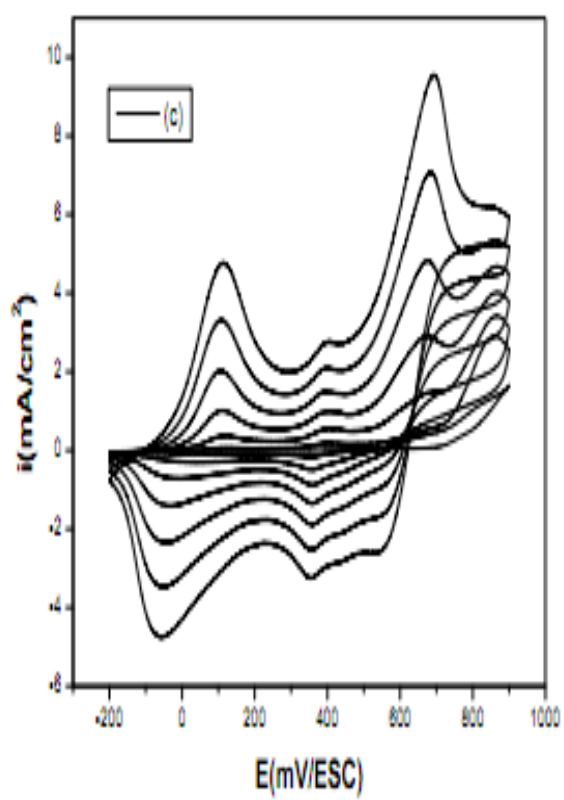
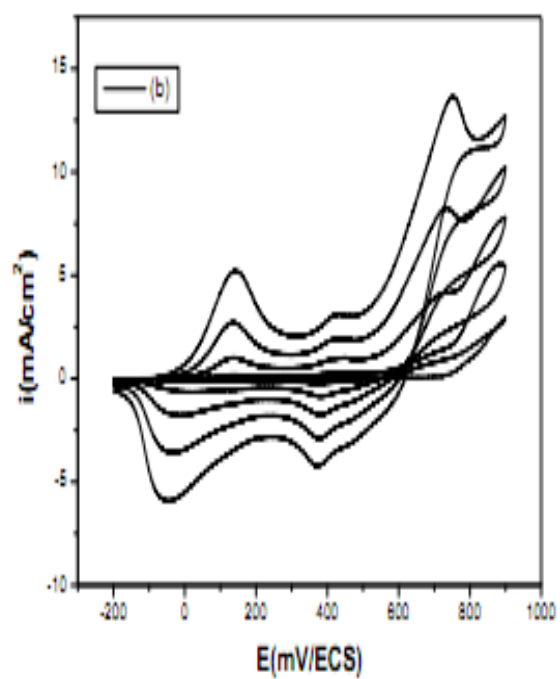
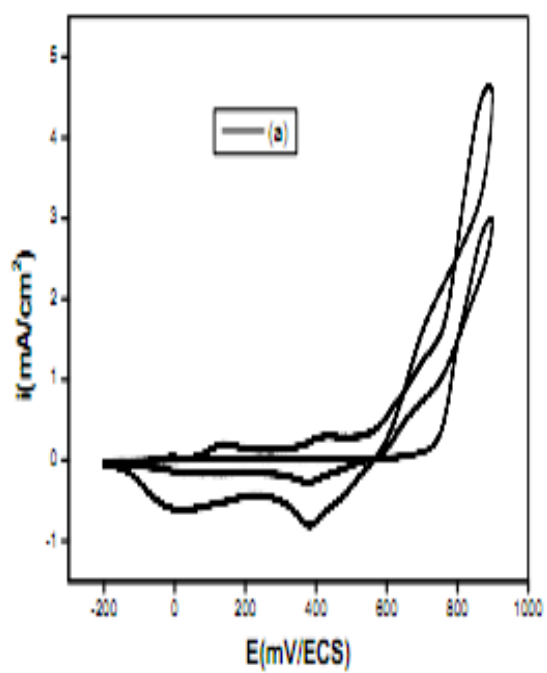
L'objectif de ce chapitre est l'électrosynthèse de ITO/PAni, (PAni+Cd) et (PAni+CdTe) et l'étude des propriétés électrochimiques et les performances anticorrosion d'un revêtement en matériau composite polyaniline+CdTe déposé sur de l'acier doux XC70 en milieu NaCl.

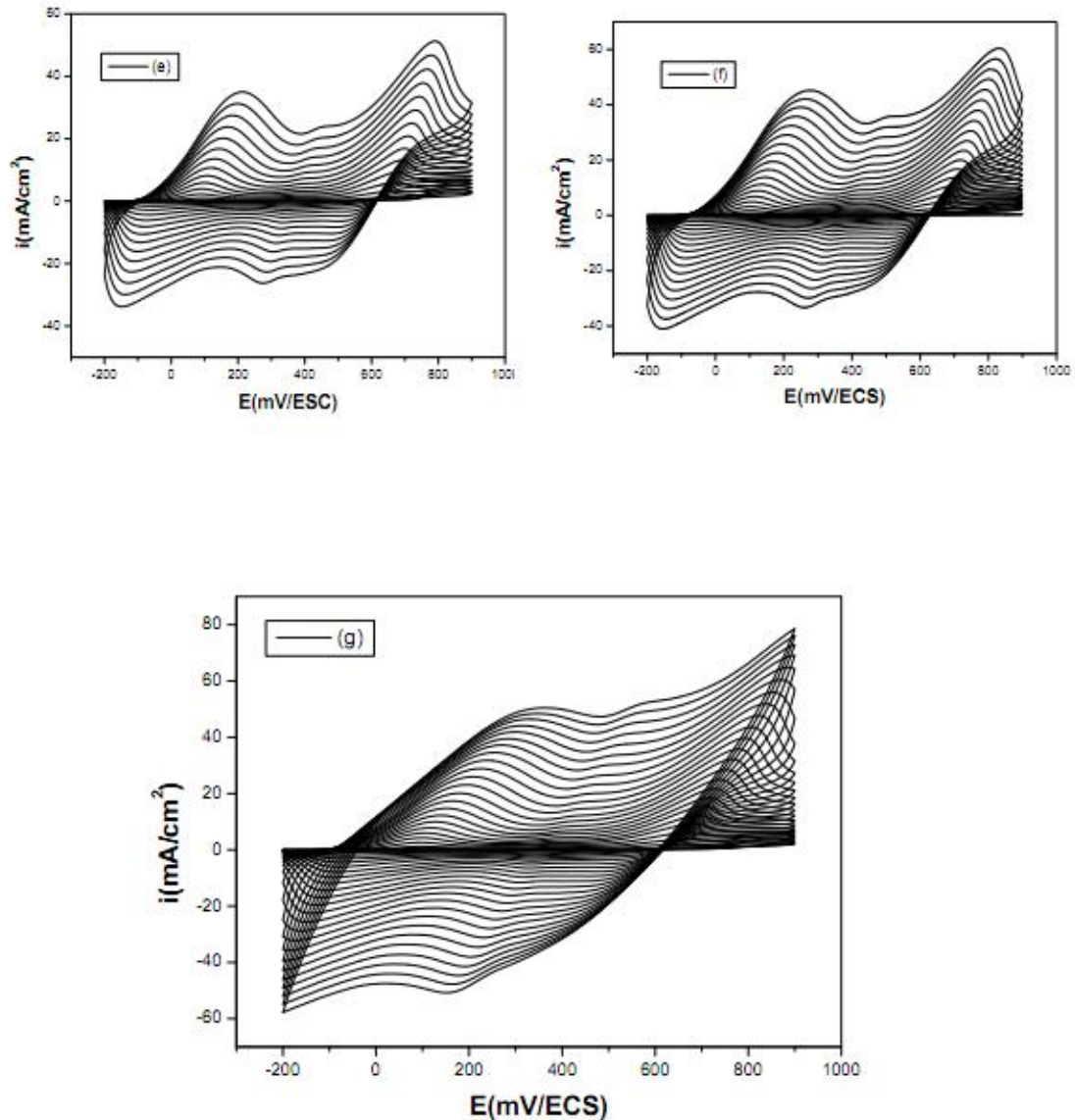
Dans ce travail, nous étudions plus particulièrement l'effet de nombre de cycle pour la formation de polyaniline déposé sur des substrats en verre d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et l'effet de la concentration des particules de CdTe (10<sup>-6</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>M) sur les propriétés des composites synthétisés électrochimiquement par oxydation in situ en utilisant du monomère aniline et le semi-conducteur CdTe comme dopant. Les propriétés des composites ont été étudiées et comparées à celles du polyaniline pur. Ils ont été caractérisés en utilisant différentes techniques : voltampérométrie cyclique (CV), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), Diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

### **III. 1. ELECTROPOLYMERISATION DE L'ANILINE SUR L'ITO (Effet de nombre de cycles)**

La polyaniline (PANi) est obtenu par l'oxydation du monomère (aniline) en milieu aqueux, acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sur des électrodes en ITO par voltampérométrie cyclique dans un domaine de potentiel allant de -0,2 V à 0,9 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. La solution est à base de 0,1M d'aniline, 0,5M d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et 0,1M de perchlorate de lithium (LiClO<sub>4</sub>) utilisé comme électrolyte support.

En premier lieu, nous avons étudié l'effet de nombre de cycles dont les voltampérogrammes cycliques caractéristiques de l'électropolymérisation sont représentés sur la figure (III.1). L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution de comportement et des propriétés électrochimiques des films de PANi en fonction de nombre de cycles ou l'augmentation de l'épaisseur du film. Pour cela, nous avons tracé les voltampérogrammes pour 2,5, 7, 10, 15, 20, et 25 cycles.





**Figure (III.1) :** Voltammogrammes cycliques relatifs à la préparation des films de polyaniline sur une électrode d'ITO, à partir d'une solution aqueuse de 0.5M  $H_2SO_4$  /0.1  $LiClO_4$  + 0.1M aniline, à  $v=10$  mV/s, pour différent nombre de cycles : (a) 2, (b) 5, (c) 7, (d) 10, (e) 15, (f) 20, (g) 25 cycles.

On remarque que les voltammogrammes cycles illustrés dans la figure (III.1) montrent bien l'évolution de la polymérisation sur la surface de l'électrode ITO avec une augmentation successive de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction. En effet, lors du balayage de potentiel positif, le premier cycle présente un épaulement à 0,87 V/ECS correspondant à l'oxydation de l'aniline en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PANi, qui a été confirmé par le retour croisé ; signe de la polymérisation. Au balayage retour, on observe un pic à 0,38 V/ECS et un épaulement vers 0,13 V/ECS. Ces pics correspondent à la réduction du film déposé sur l'électrode. Le 2<sup>ème</sup> cycle montre de nouveaux pics d'oxydation lors du balayage de potentiel positif. L'intensité de ces pics augmentent en

fonction du nombre de balayages, Ce qui signifie la consommation du monomère et la croissance en surface de la chaîne polymérique déposé sur l'électrode.

En effet, nous enregistrons deux pics d'oxydation avec des valeurs respectives de 0,143 et 0,44 V/ECS et deux pics de réduction avec des valeurs respectives de 0,005 V/ECS et 0,39 V/ECS. Correspondant respectivement à la polyaniline partiellement oxydée et le deuxième pic d'oxydation correspondant à la polyaniline totalement oxydée. Selon la littérature [27].

On observe un déplacement des potentiels des pics d'oxydation vers des valeurs positives lors de l'augmentation de nombre de cycles et les pics de réduction vers des valeurs négatives.

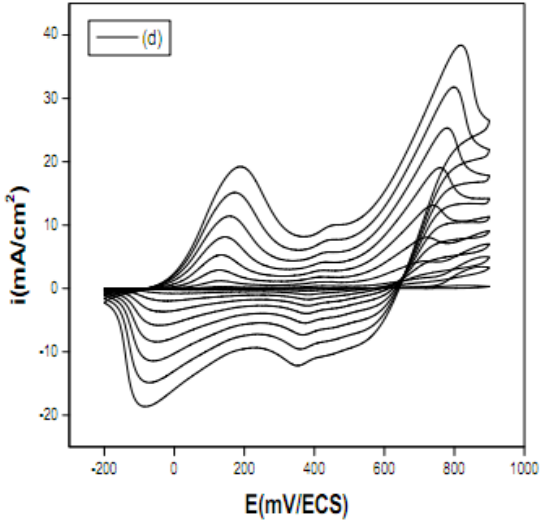
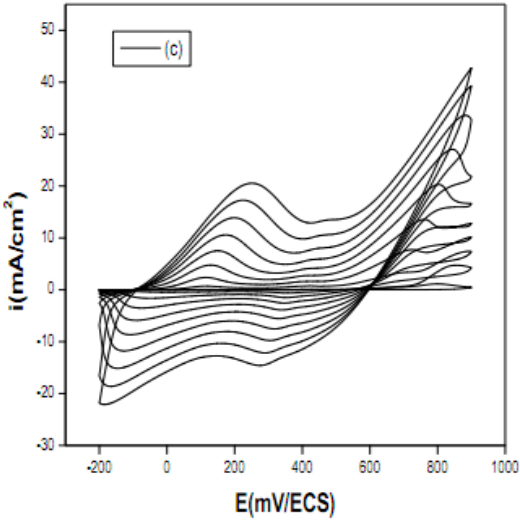
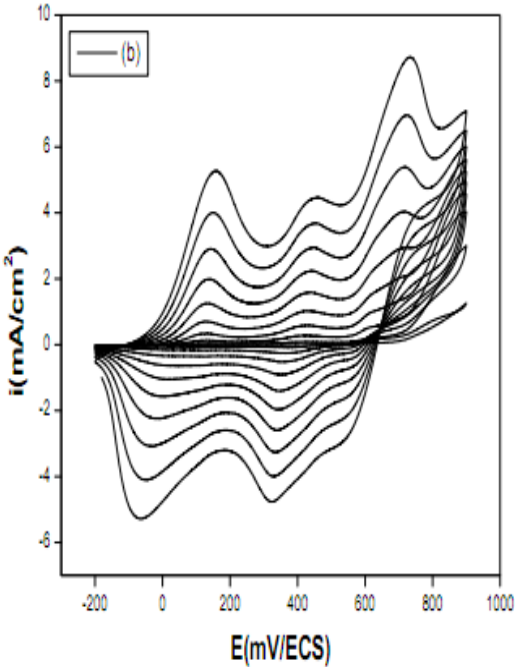
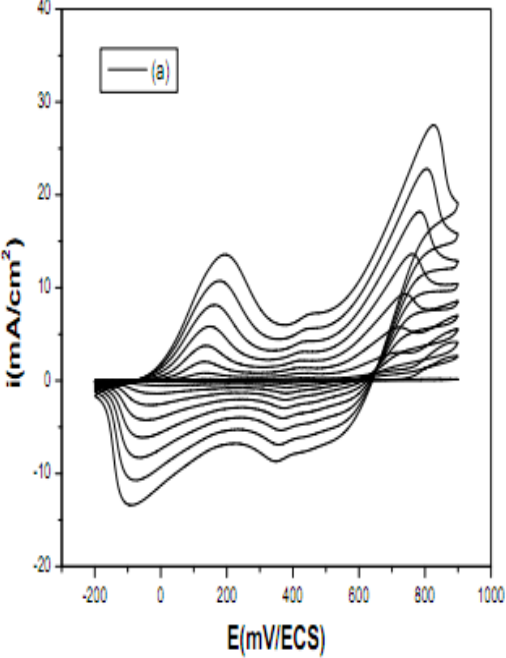
## **III.2. PREPARATION DU FILM DE PAni COMPOSITE AVEC LE CADMIUM**

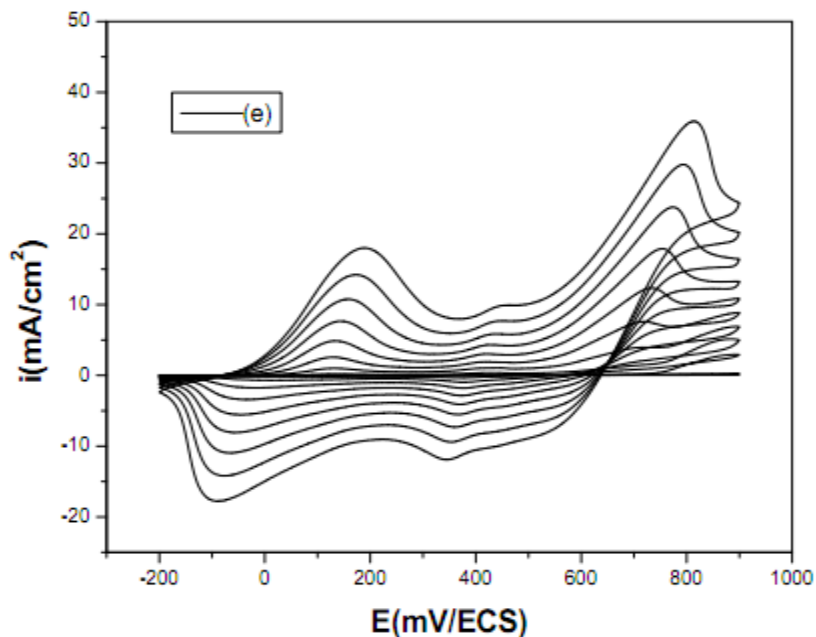
### **III.2.1. Effet de la concentration de $Cd^{2+}$**

Cette partie préliminaire a pour but d'incorporer le tellure de cadmium électrochimiquement et de voir l'effet de ce semi-conducteur inorganique sur les propriétés électrochimiques des films de polyaniline. Pour cela, nous avons commencé les essais par le cadmium en utilisant le sel chlorure de cadmium. Les films composites (polyaniline+ $CdCl_2$ ) ont été préparés par voltampérométrie cyclique, en basant sur les conditions optimales définie lors des tests préliminaires préalables : la vitesse de balayage en potentiel est de 10 mV/s, la concentration de l'aniline et l'électrolyte support est fixée à 0,1M et l'acide sulfurique à 0,5 M. Pour réaliser les films composites, différentes concentrations de  $CdCl_2$  ( $10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}M$ ) ont été ajoutés à la solution d'électrolyte. La figure (III.2) illustre les voltampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des films composites sur l'électrode de travail. Les voltampérogrammes montrent le même comportement que celui de PAni seul ; trois pics d'oxydation apparaissent au cours du cyclage : Le couple redox I à des potentiels  $E_{ox}=0,16V/ECS$  et  $E_{red} = -0,065V/ECS$  correspond au couple leucoéméraldine/éméraldine ; les pics du couple redox II à des potentiels  $E_{red} = 0,54 V/ECS$  et  $E_{ox}= 0,73 V/ECS$  est attribué à l'oxydation de la forme éméraldine en la forme pernigraniline. L'attribution des pics du couple intermédiaire de faibles intensités observés entre 0,45 et 0,33V restent encore mal définis[16]

Les voltampérogrammes obtenus pendant l'électropolymerisation de l'aniline en présence de  $CdCl_2$  présentent les trois couples redox observés. En effet, nous constatons que l'effet de l'addition des  $CdCl_2$  apparait à partir de  $5 \cdot 10^{-4} M$ , avec une augmentation de l'intensité de courant des pics en augmentant la concentration de la solution en  $CdCl_2$  dans le milieu d'électropolymerisation comparés aux films de PAni préparé en absence de  $CdCl_2$ . Cette

augmentation peut être due à l'augmentation de la surface active de l'électrode en présence de  $\text{CdCl}_2$



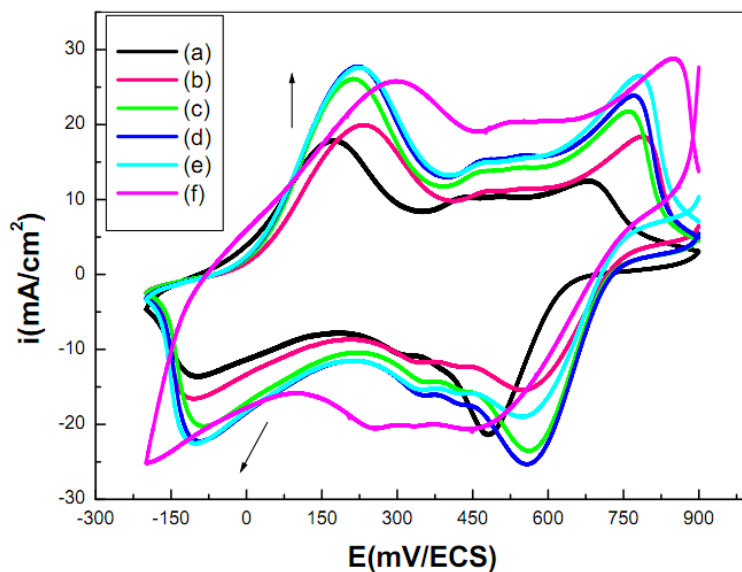


**Figure (III.2)** Voltamperogrammes cycliques relatifs à la préparation des films de poly aniline sur une électrode d'ITO, à partir d'une solution de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0,1  $\text{LiClO}_4$  + 0,1M aniline, à  $v = 10 \text{ mV/s}$ , pour différentes concentrations de  $\text{CdCl}_2$  (a) : $10^{-4}$ , (b)  $5.10^{-4}$ , (c)  $10^{-3}$ , (d)  $5.10^{-3}$ , (e) $10^{-2}$  M

### III.2.2. Electroactivité des films de PAni- $\text{CdCl}_2$

Après la formation des films, ces derniers sont lavés avec l'eau distillée et séchés, puis ils sont caractérisés électrochimiquement par voltamperométrie cyclique dans une solution aqueuse contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{LiClO}_4$  0,1 M exempte de monomère afin de suivre l'évolution de l'électroactivité positive et négative du PAni en fonction de la teneur en cadmium dans différents électrolytes.

La figure (III.3) montre les voltammogrammes cycliques des 2<sup>ème</sup> cycles relatifs aux films de PAni obtenus à partir de différentes concentrations de  $\text{CdCl}_2$  ( $C = 10^{-4}, 5.10^{-4}, 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2}$  M). Les voltamperogrammes présentent trois paires de vagues redox bien identifiées avec des courants associés aux transitions redox entre ces différentes espèces nettement plus élevé comparé au film de PAni. Cette augmentation est probablement due soit à l'augmentation de la conductivité soit à la capacité des films élaborés en présence de  $\text{CdCl}_2$ . Selon le Voltampérogramme de la figure (III.3 e,f) qui correspond à une concentration de  $10^{-2}$  ajoutée de  $\text{CdCl}_2$ , l'effet capacitif est le plus prédominant. Ainsi, un déplacement remarquable des pics vers les valeurs positives en oxydation et négatives en réduction a été observé due à l'augmentation de la résistance des films formés.



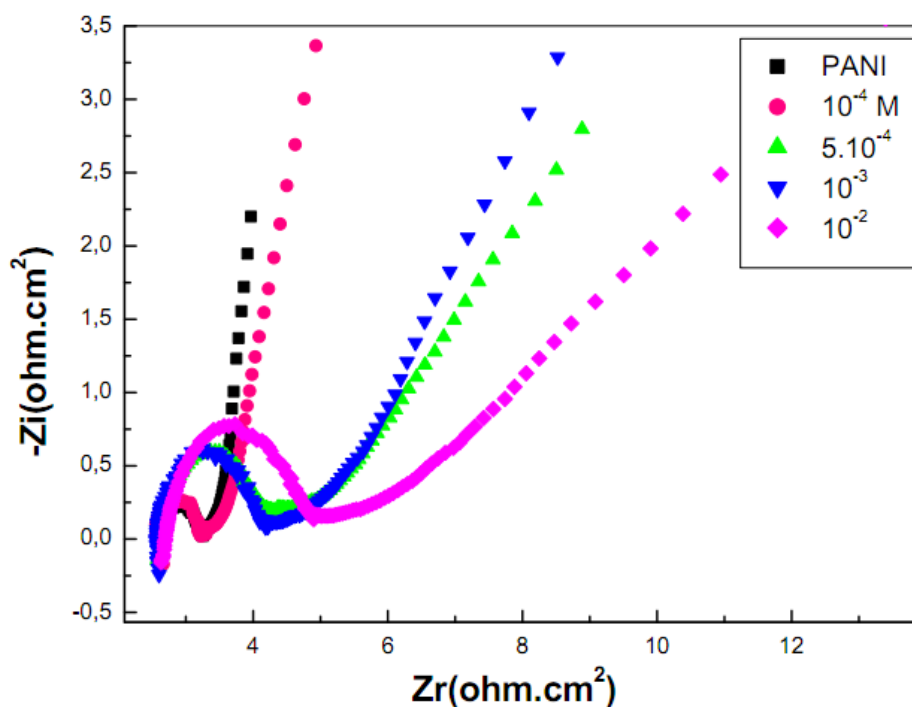
**Figure (III.3) :** Analyse des films de PANi par voltamperometrie cyclique du 2<sup>eme</sup> cycle des films de PANi+CdCl<sub>2</sub>, (a) PANi. (b) :10<sup>-4</sup>, (c) 5.10<sup>-4</sup>, (d) 10<sup>-3</sup>, (e) 5.10<sup>-3</sup>, (f) 10<sup>-2</sup> dans une solution de (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M+LiClO<sub>4</sub> 0.1M), v =10 mV/s.

### III.2.3. Spectroscopie d'impédance de différentes concentrations de CdCl<sub>2</sub>

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus lors des mesures d'impédance effectuées sur l'électrode modifiée ITO/(PANi+CdCl<sub>2</sub>) dans une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Les diagrammes d'impédances sont enregistrés dans les mêmes conditions pour un potentiel de polarisation de l'interface à l'abandon. Le domaine de fréquences exploré va de 100 kHz à 10 mHz, avec une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude.

Les diagrammes d'impédance correspondants aux films de PANi et PANi dopé par différentes concentrations de CdCl<sub>2</sub> sont représentés sur la figure (III.4). Dans tous les cas le film est en contact avec une solution H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. On remarque que tous les diagrammes se composent généralement d'un arc de cercle aux hautes fréquences suivie par une ligne droite de pente 45° vers les valeurs moyennes fréquences qui sont respectivement caractéristiques de processus de transfert d'électrons (transfert de charge) et de processus de diffusion. Vers les basses fréquences la ligne change de pente qui devient supérieur à 45° caractéristique d'un phénomène capacitif. Pour toute la gamme de concentration, l'allure des courbes correspondant aux films de polymère et de celui obtenu après dopage montre pratiquement le même diagramme. Les demi-cercles commencent tous à partir du même point, cela signifie que la résistance de l'électrolyte reste inchangée. Cependant, le diamètre du demi-cercle comparé à celui de PANi seul, augmente avec la présence de CdCl<sub>2</sub> suggérant donc une augmentation de

la résistance des films et que ces derniers deviennent de ce fait moins conducteurs. Ces résultats confirment bien le déplacement des potentiels de pics, observé en voltampérométrie cyclique.



**Figure (III.4) :** Diagrammes de Nyquist relatifs aux films à l'électrode modifiée ITO/ (PANI+CdCl<sub>2</sub>) dans une solution aqueuse H<sub>2</sub>O/(Ani 0,1M; LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M). Les films ont été obtenus dans un électrolyte contenant différentes concentrations de CdCl<sub>2</sub>, (10<sup>-4</sup> M, 5.10<sup>-4</sup> M, 10<sup>-3</sup> M, 10<sup>-2</sup> M).

Les différents paramètres obtenus à partir des diagrammes de Nyquist sont regroupés dans le tableau (III.1).

D'après les valeurs du tableau (III.1), on remarque une augmentation de la résistance de transfert de charge et de la capacité du film avec la concentration de CdCl<sub>2</sub>.

**Tableau III.1.** Paramètres des films de PANi et CdCl<sub>2</sub>

[CdCl <sub>2</sub> ]	R <sub>s</sub> (Ω.Cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF/m <sup>2</sup> )
5.10 <sup>-4</sup>	2.673	7.07	35.18
10 <sup>-3</sup>	3.272	10.50	55.35
5.10 <sup>-3</sup>	2.155	19.02	66.81
10 <sup>-2</sup>	4.64	30.72	76.70



### **III.3. ELECTROSYNTHESE DES FILMS COMPOSITES POLYANILINE+CdTe PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE**

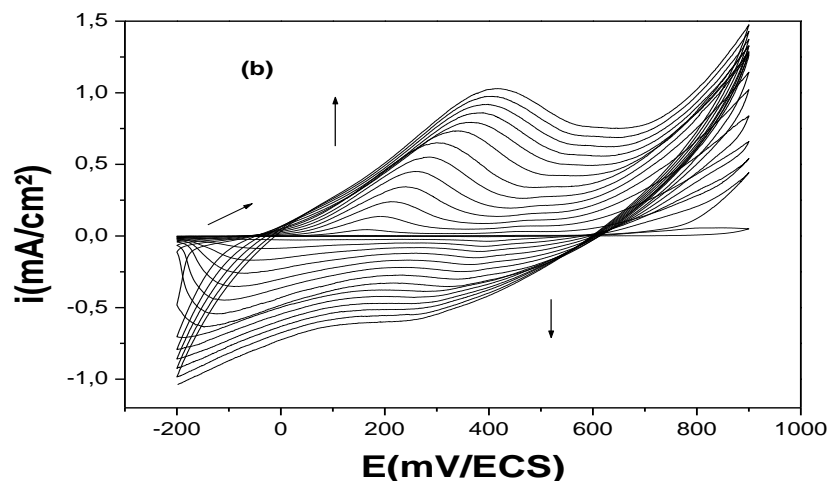
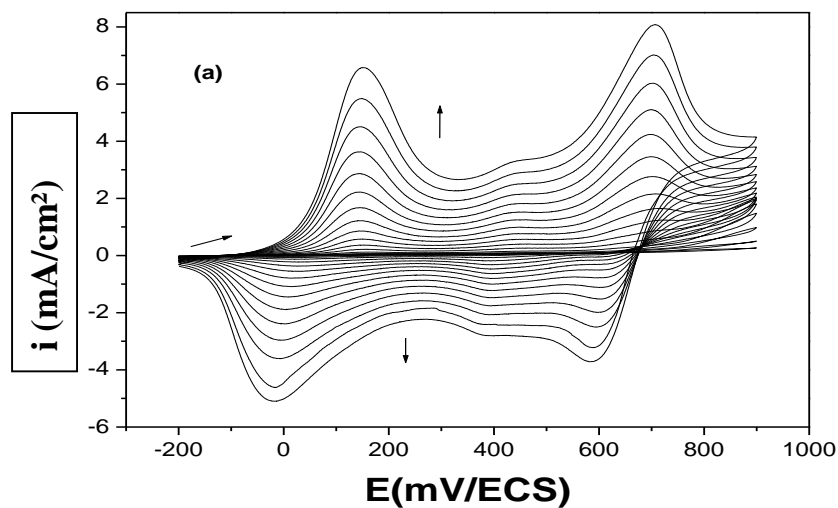
Cette partie de travail consiste en l'incorporation d'un semiconducteur inorganique, le tellure de cadmium (CdTe), dans la polyaniline en vue d'étudier les propriétés électrochimiques et spectrométriques du nouveau matériau composite (PAni + CdTe). Le tellure de cadmium (CdTe) utilisé est commercialisé sous forme poudre de particules cristallines à l'échelle micromètre. Ce semi-conducteur est surtout connu pour sa photoconductivité. A notre connaissance, il n'existe aucun travail récent traitant la préparation des films composites à base de polymères conducteurs et le CdTe. Donc, basé sur l'excellente nature semiconducteur du CdTe, il est possible de l'utiliser comme dopant de la polyaniline. L'objectif de cette étude est donc d'étudier les propriétés électrochimiques et les performances anticorrosion d'un revêtement en matériau composite (PAni+CdTe) déposé sur de l'acier doux XC70 en milieu NaCl. Tout d'abord, le PAni et le matériau composite (PAni+CdTe) ont été électrosynthétisés sur de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et caractérisés par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et MEB. Les propriétés anticorrosion du composite obtenu ont été appliquées et analysées sur la surface en acier doux.

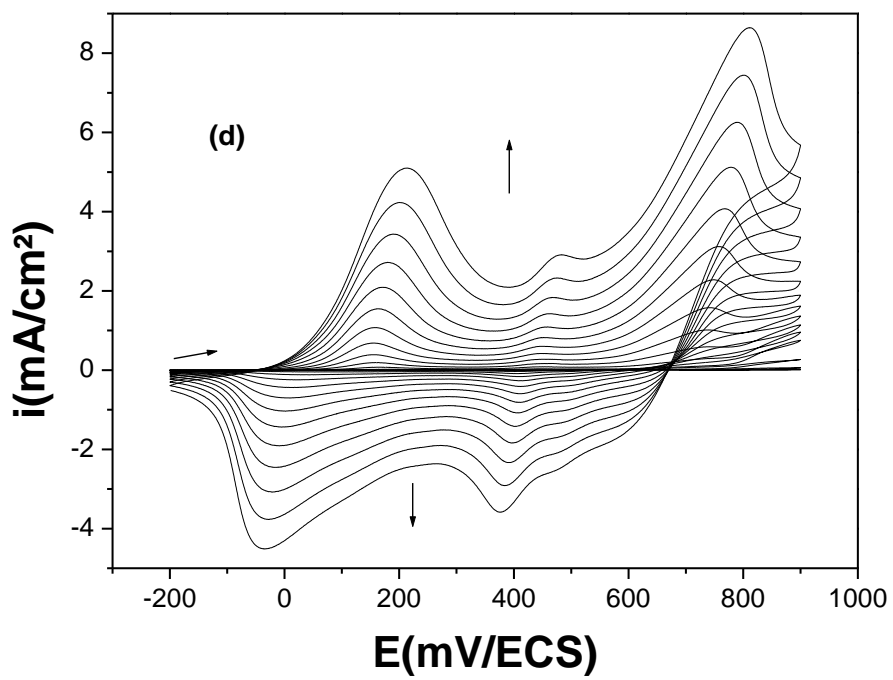
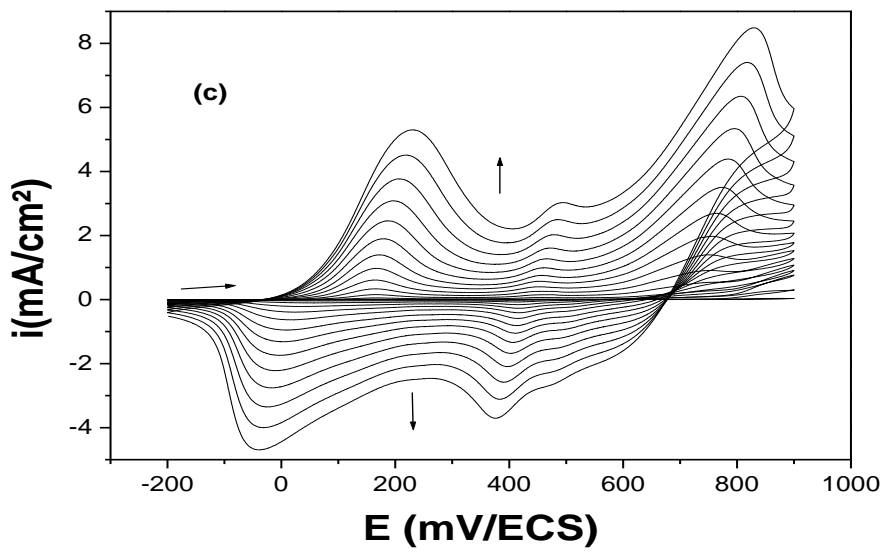
#### **III.3.1. Effet de la concentration de CdTe**

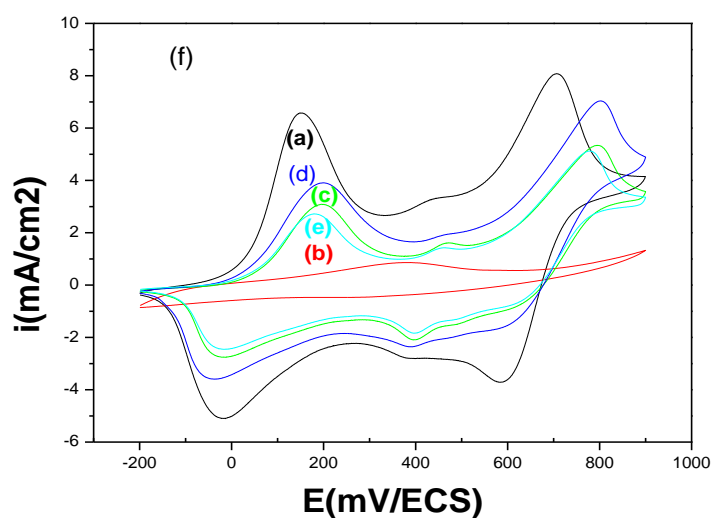
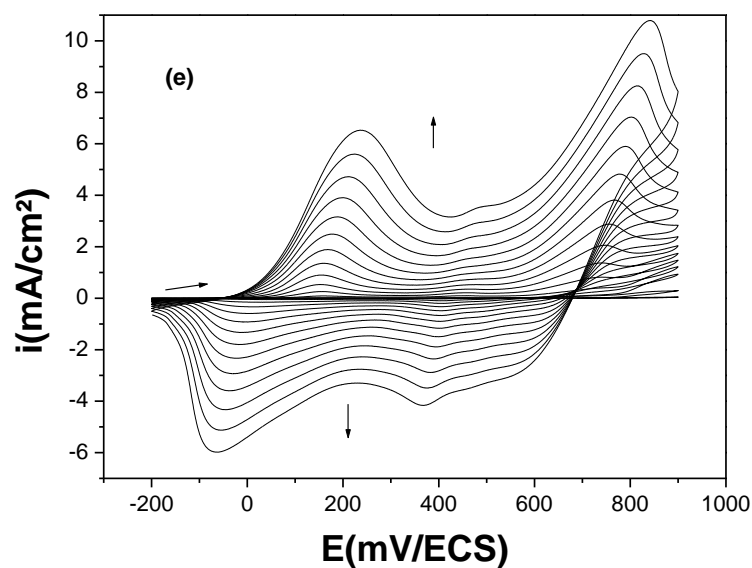
Les films de matériaux composites (PAni+CdTe) ont été préparés par cyclage en voltamperométrie cyclique, en utilisant la vitesse de balayage en potentiel de 10 mV/s, la solution utilisée est H<sub>2</sub>O/(Ani 0,1M, LiClO<sub>4</sub> 0,1M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M), le pH de la solution est de 1,73. Pour réaliser les films composites, différentes teneurs en CdTe ont été ajoutées à la solution d'électrolyte. La figure (III.5) illustre les voltamogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des films composites sur électrode d'ITO (15 cycles). Les voltamogrammes montrent trois couples redox ; Le couple redox I à des potentiels E<sub>ox</sub> = 0.2 V et E<sub>red</sub> = -0.05 V/ (ECS) correspond au couple leucoéméraldine/éméraldine ; le couple redox II à des potentiels E<sub>ox</sub> = 0.85V et E<sub>red</sub> = 0.6 V (ECS) est attribué à l'oxydation de la forme éméraldine en la forme pernigraniline. Le pic du couple intermédiaire de faibles intensité observés entre 0.50 et 0.40 V peuvent être attribués à l'oxydation de la chaîne de polymère formé [28] ou à la présence de réticulations dans la polyaniline causant la réaction des espèces nitrénium [29]. Patil et al.[30]

ont également suggéré que ces pics sont associés à la transformation des porteurs de charge de la PANi, les formes polaron et bipolaron délocalisées sur les chaînes de PANi.

Les voltamogrammes obtenus pendant l'électropolymérisation de l'aniline en présence de CdTe présentent les trois couples redox observés en l'absence de CdTe. Nous avons observé que l'intensité du pic central augmente avec l'augmentation de la teneur en CdTe dans le milieu électrolytique. Cela pourrait suggérer que la présence de CdTe dans le milieu d'électrolyse favoriserait une réticulation accrue et/ou une suroxydation du film polymère. Toutefois l'intensité du courant des pics augmente régulièrement avec le nombre de cycles, ce qui indique une croissance du film polymère déposé sur la surface de l'électrode[7]. Il est important de noter que toutes les électrodes étaient recouvertes d'un film mince de PANi dès le premier cycle en raison de la bonne réactivité de l'aniline et de la polyaniline correspondante[31].







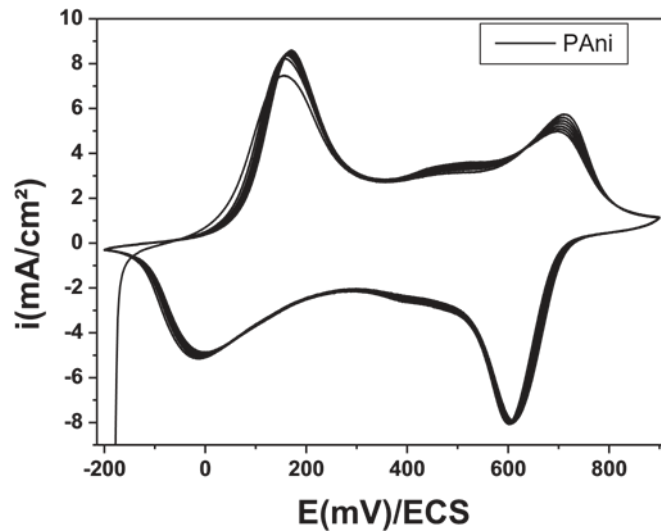
**Figure (III.5) :** Voltampérogrammes cycliques correspondant à l'électropolymérisation de l'aniline en absence et en présence de différentes teneurs en CdTe ((a) 0, (b)  $10^{-6}$ , (c)  $10^{-5}$ , (d)  $10^{-4}$ , (e)  $10^{-3}$  M) en solution  $H_2O/ (Ani 10^{-1} M, LiClO_4 0,1 M H_2SO_4 0,5 M)$ , obtenus à  $v=10$  mV/s, entre -0,2 et 0,9 V/ECS.

Le changement du comportement électrochimique de la polyaniline en faisant varier la concentration en CdTe (0 M,  $10^{-6}$  M,  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M et  $10^{-3}$  M) en fonction du nombre de cycles, est illustré par les voltammogrammes montrés à la figure III.5 (b – e).

Afin d'illustrer clairement l'effet du CdTe ajouté lors de la formation de polyaniline, le dernier cycle (15<sup>ème</sup>) de chaque expérience a été tracé, comme le montre la figure (III.5f). Comme on peut le constater, en général, tous les voltampérogrammes présentent la même forme avec trois pics redox, suggérant que le CdTe n'a pas modifié la structure globale du PANi. Le seul changement observé était la diminution de l'intensité du courant affichée dans le voltampérogramme correspondant et plus précisément lorsque la quantité ajoutée de CdTe était égale à  $10^{-6}$  M. En fait, il n'y avait pas de corrélation évidente entre la concentration de CdTe et l'intensité du courant de pic. De plus, et en présence de particules de CdTe, les positions des pics d'oxydation se déplacent vers le potentiel anodique quelles que soient les concentrations. La présence de particules CdTe déplace les potentiels des pics redox et leurs courants, ce qui indique que les propriétés électrochimiques du matériau déposé sur l'électrode ont été modifiées.

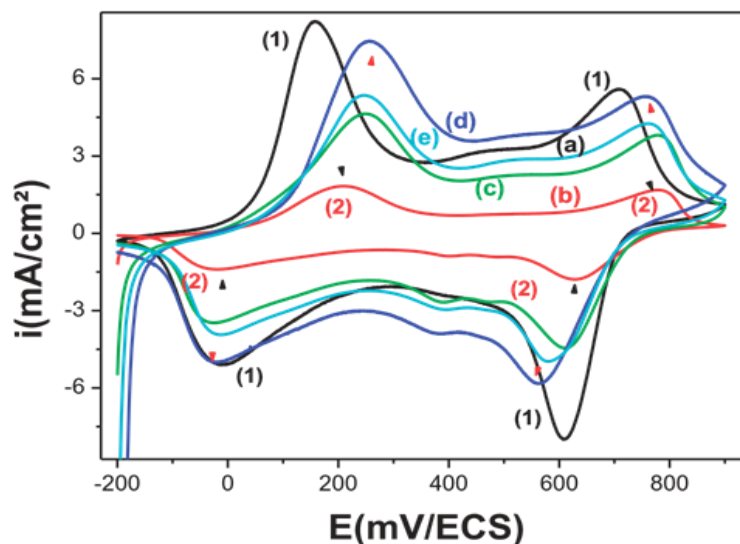
### **III.3.2. Caractérisation électrochimique**

Le comportement électrochimique des films PANi et (PANi+CdTe) immergé dans la solution exempte de monomère a préalablement été caractérisé par la voltampérométrie cyclique. Les enregistrements ont été réalisés avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une gamme de potentiel allant de -0,2 V à 1 V. La figure (III.6) montre le cyclage répétitif (7 cycles) correspondant au film PANi obtenu sur une électrode ITO. Il convient de noter que les voltampérogrammes cycliques montrent les mêmes pics et le même comportement observé lors de la croissance de la polyaniline ; où deux couples redox, correspondant respectivement aux transitions redox leucoéméraldine/éméraldine et éméraldine/perméraniline de PANi ont été observés. Ceci montre que les films de PANi formés ont des propriétés électrochimiques similaires à celles observées lors d'électropolymérisation décrite précédemment. Cependant, contrairement à ce qui a été observé pour le monomère, il n'y a pas de changement significatif : juste une légère diminution de l'intensité globale du courant des pics d'oxydation et de réduction du film polymère lors du cyclage. Cela suggère que le film PANi est stable. Ce comportement a également été rapporté par les travaux précédents [7,31–33].



**Figure (III.6) :** Voltampérogrammes cycliques répétitifs relatifs à la polyaniline/ITO, en solution  $\text{H}_2\text{O}/$  ( $\text{LiClO}_4$  0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), obtenus à  $v = 10$  mV/s et entre -0,2 et 0,9 V/ECS.

En présence de particules de CdTe dans la matrice polymérique, (figure III.7), le même comportement a été observé suivant le même ordre d'ajout de concentration de CdTe dans la formation du film composite. Comme on peut le constater, le film modifié par incorporation de particules CdTe ( $10^{-6}$  M) (figure III.7b) présente une intensité de courant plus faible et a donc la plus faible conductivité électrique par rapport à tous les autres films. De plus, une augmentation de la capacité du film est observée lorsque la teneur de CdTe est augmentée ; et un déplacement des pics d'oxydation vers des valeurs anodiques est observé (figure III.7 c – e). Ces caractéristiques électrochimiques semblent être de plus en plus liées à un processus de diffusion qu'à une éventuelle facilité d'échange d'électrons (transfert à la surface de l'électrode). Ainsi, les changements de la morphologie montrés par les photos MEB peuvent résulter de la modification de la structure des films déposés sur l'électrode causés par l'incorporation des particules de CdTe comme ce qui justifie les petites modifications des allures des voltamogrammes observées précédemment.

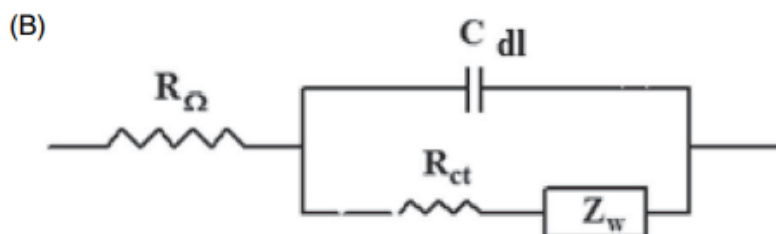
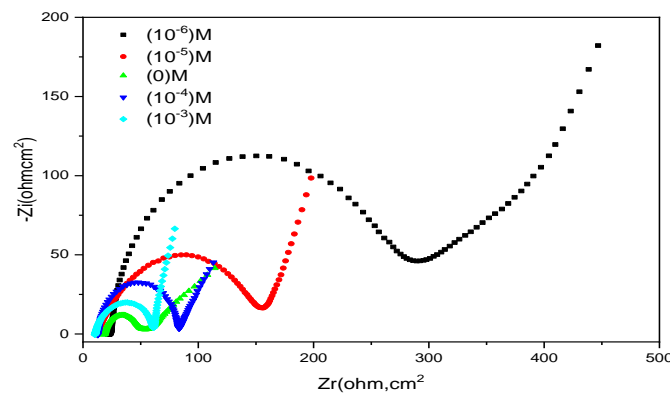
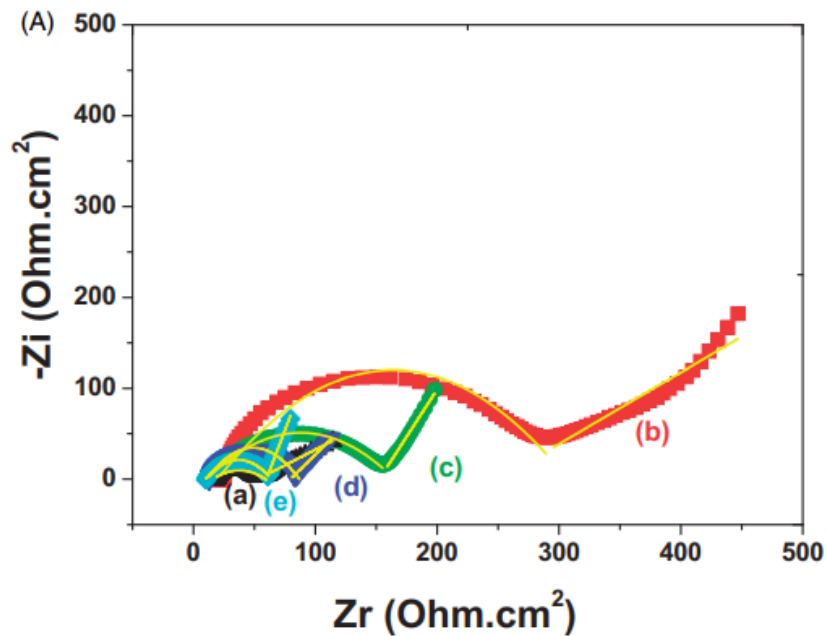


**Figure (III.7) :** Voltampérométrie cyclique des films obtenus de (PANi+CdTe) (0 (a),  $10^{-6}$  (b)  $10^{-5}$  (c),  $10^{-4}$  (d),  $10^{-3}$  (e) M), dans  $H_2O/(LiClO_4\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$ ,  $v = 10\ mV/s$

### III.3.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique, en tant que technique puissante pour l'étude du comportement électrochimique des revêtements de surface des électrodes PANi et (PANi+CdTe), a également été utilisée pour vérifier la capacité du nouveau composite dans une gamme de fréquences de 100 KHz à 10 mHz, au potentiel d'abandon ( $e_{ab}$ ). Les diagrammes de Nyquist correspondants sont présentés à la figure (III.8A). La première observation que l'on peut faire à partir des diagrammes d'impédance est que tous les diagrammes de Nyquist sont constitués d'un demi-cercle suivi d'une ligne de diffusion. Le demi-cercle apparaît dans la région des hautes fréquences et correspond au processus de transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode. Il est typique des spectres d'impédance des métaux recouverts d'un film polymère dans la configuration asymétrique métal/film/électrolyte[8,34]. Le demi-cercle d'impédance est attribué au processus à l'interface polymère-électrolyte, qui devrait généralement être la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), en raison de l'échange d'ions pour la compensation de charge à l'interface polymère-solution [9]. Vers les basses fréquences, les courbes montrent une ligne droite de pente de 45 degrés, qui est attribuée au processus de diffusion Warburg dans le matériau composite, caractéristique de la diffusion des protons à l'interface polymère-électrolyte [8,10,34]. De plus, à très basses fréquences, la réponse du diagramme devrait s'écarter de  $45^\circ$  en raison soit d'un comportement purement capacitif qui est une réponse qui tient compte de la

limitation des effets de saturation de charge[11]. Une autre explication de l'écart par rapport à la ligne verticale idéale est probablement due à la géométrie irrégulière de la surface de PANi [12] et à la pseudo capacité faradique de PANi [9].



**Figure (III.8) :** Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des films obtenus : PANi/CdTe ((a) 0, (b)  $10^{-6}$ , (c)  $10^{-5}$ , (d)  $10^{-4}$ , (e)  $10^{-3}$  M) en solution  $H_2O/ (Ani 10^{-1} M, LiClO_4 0,1 M H_2SO_4 0,5 M)$ , gamme de fréquence : 100 kHz–10mHz, amplitude : 5mV.



Notez également que l'ajout de CdTe n'affecte pas, dans la plupart des cas, les caractéristiques du diagramme de Nyquist correspondant. L'influence de l'addition de CdTe apparaît dans le comportement de transfert de charge, qui change avec la concentration de CdTe. Ce comportement se manifeste par le fait que la droite de diffusion obtenue est plus proche d'une ligne verticale (axe des imaginaires) au fur et à mesure que le CdTe est ajouté. Ceci suggère que les composites ont une résistance plus élevée et un meilleur comportement capacitif que le PANi seul. Selon [13,14] les diamètres des demi-cercles sont liés à la résistance de transfert de charge. Plus les diamètres des demi-cercles sont petits, plus la résistance de transfert de charge est petite et plus la conductivité électrique est élevée. Comme on peut le constater sur la figure III.8 (Aa). Bien que, le plus grand diamètre du demi-cercle est observé avec la concentration  $10^{-6}$  M, il a été remarqué que ce dernier (diamètre) augmente d'une manière générale avec l'ajout de CdTe. Il est à noter ici que dans tous les cas, la résistance du film de PANi est beaucoup plus faible que celles de (PANi+CdTe). Cela indique que ce matériau composite devient plus capacitif avec une conductivité électrique plus faible. Cela confirme que les nouvelles propriétés des films de matériaux composites (PANi+CdTe) peuvent être utilisées comme matériau de revêtement efficace dans la prévention de la corrosion.

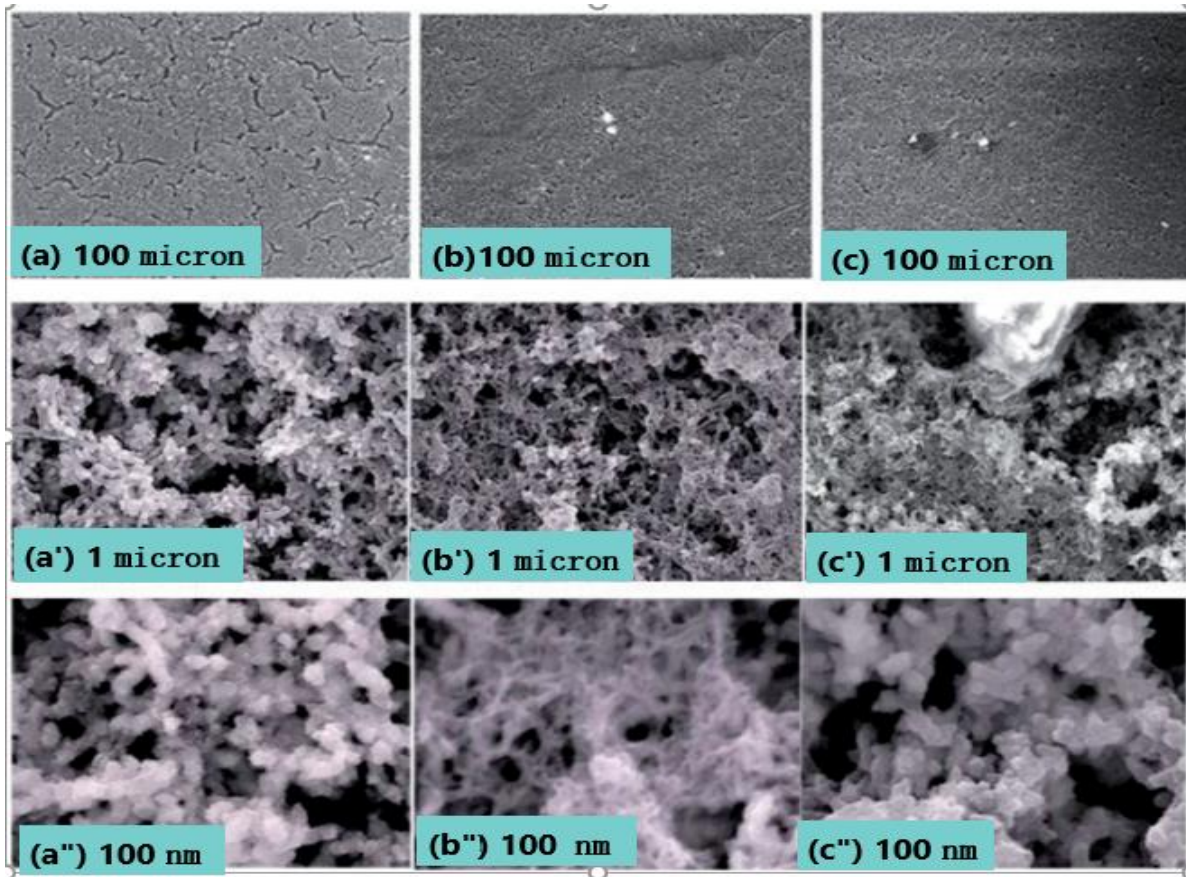
Le comportement électrochimique peut être simulé et quantifié selon le circuit équivalent présenté à la figure III.8 (B). Les données ajustées sont représentées par des lignes pleines dans les diagrammes. Cependant, il est souvent difficile de trouver une signification physique non ambiguë pour des éléments de circuit particuliers. Surtout dans le cas des polymères conducteurs, telle que la polyaniline [15,16] ; la situation devient plus compliquée. Les courbes calculées ont démontré que ce circuit équivalent fournit un bon ajustement des données expérimentales et, par conséquent, une représentation raisonnable des processus électrochimiques se produisant au niveau de l'électrode ITO revêtue de PANi. Dans le circuit électrique équivalent, la résistance ( $R_s$ ) est la résistance de la solution non compensée (électrolyte),  $C_{dl}$  est la capacité de la double couche,  $R_{tc}$ , la résistance de transfert de charge à l'interface électrode/polymère et  $Z_w$ , est liée aux processus de diffusion (elle peut également être approchée par l'impédance de Warburg) [17,18]. Les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique aux potentiels de Circuit ouvert dans une solution aqueuse de  $H_2O/(CdTe 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M)$  sont présentés dans le tableau (III.2).

**Tableau (III.2) :** Valeurs de la résistance de la solution ( $R_s$ ), de la résistance de transfert de charges  $R_{tc}$  et de la capacité  $C_{dl}$  obtenues à partir de la méthodes SIE aux potentiels de circuit ouvert dans une solution aqueuse de  $H_2O/(CdTe\ 0,1\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M)$

	$R_s\ (\Omega/cm)$	$R_{tc}(\Omega/cm^2)$	$C\ (mF/cm)$
<b>Absence de CdTe (0M)</b>	18,5	13,62	5,92
<b><math>10^{-6}\ M</math></b>	23,31	240,29	23,1
<b><math>10^{-5}\ M</math></b>	12,69	134,21	73,8
<b><math>10^{-4}</math></b>	10.36	66.28	181
<b><math>10^{-3}</math></b>	10.65	41.38	856

### III.3.4. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

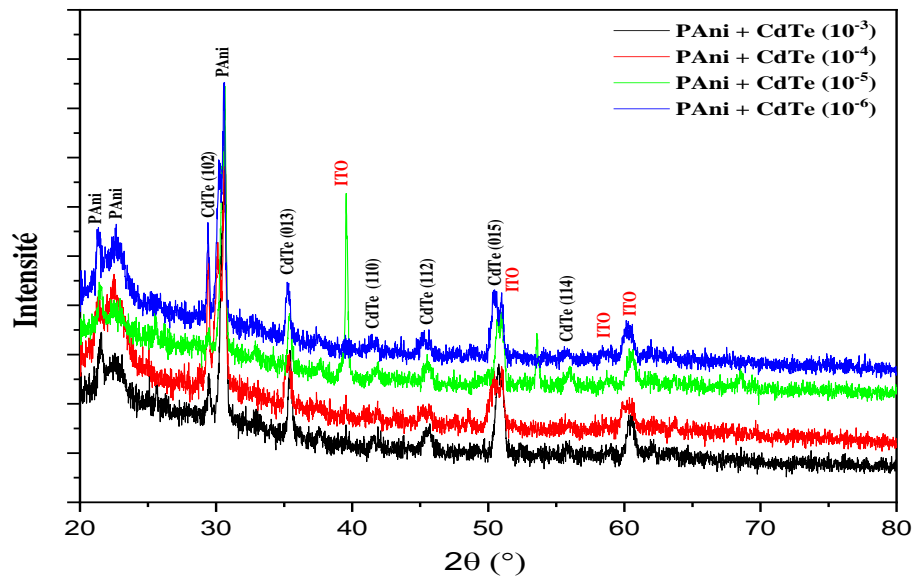
La caractérisation par microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la morphologie des surfaces des films et les modifications associées qui se sont produites sur les films de polyaniline déposés sur des substrats ITO formés en présence de CdTe. Les images correspondantes aux PANi non et modifiés, (PANi+CdTe)  $10^{-6}\ M$  et (PANi+CdTe)  $10^{-3}$  sont présentées respectivement sur la figure (III.9 (a–c)). Il est clair que la morphologie de tous les films polymères sur les substrats ITO est homogène, amorphe et spongieuse. Cependant, le PANi non modifié est caractérisé par la présence de fibres sur toute la surface du polymère, cette morphologie est couramment observée dans les films de PANi préparés dans un milieu  $H_2SO_4$ [19,20]. De plus, le film le plus dense et le plus compact (porosité la plus faible) a été observé pour PANi modifié avec  $10^{-6}M$  de CdTe. Le changement de la morphologie des surfaces du matériau composite a été particulièrement observé lorsque le PANi est dopé avec une faible concentration de CdTe (figure III.9(b)). Ceci confirme que les particules de l'agent inorganique ont été incorporées dans la matrice de polymère organique lors de la synthèse du composite et qu'il n'y a pas d'accumulation d'agrégats de CdTe en surface. La formation d'une couche dense sur la surface d'ITO avec une quantité appropriée de particules de CdTe a réduit la porosité de la surface du revêtement, cependant, lorsque la concentration de CdTe augmente, la porosité du film augmente également figure (III.9(c)). Les études morphologiques de surface ont fortement soutenu les résultats électrochimiques.



**Figure (III.9) :** Images MEB de PANi (a), PANi dopé avec CdTe  $10^{-6}$  M (b),  $10^{-3}$  M (c). Les images ont été prises avec différentes échelles (a, b, c) 100  $\mu$ m, (a', b', c') 1  $\mu$ m, (a'', b'', c'') 100 nm.

### III.3.5. Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X (figure III.10) montre deux pics caractéristiques à  $2\theta = 21.5^\circ$  et  $2\theta = 22.9^\circ$ , qui correspondent aux réflexions (200) et (201) de la PANi dopée [35]. La finesse du pic cristallin à  $2\theta = 21.5^\circ$  indique que la PANi dans les films composites (PANi+CdTe) est sous la forme émeraaldine sel fortement dopée avec un degré de cristallinité élevé. Un pic supplémentaire intense à  $2\theta = 35,4^\circ$  et d'autres moins intense vers  $41,6^\circ$  et  $20,6^\circ$  appartient dans le diagramme de diffraction des rayons X des films composites correspond à la structure cristalline de CdTe. Le spectre présente également des pics caractéristiques du film d'oxyde d'indium et d'étain propre au substrat (lame d'ITO) utilisé comme électrode de travail sur laquelle ont été déposés les films de polyaniline. Ce résultat confirme l'incorporation de CdTe dans les films (PANi+CdTe)



**Figure (III.10) :** Diagrammes de diffraction des rayons X des films (PANi+CdTe), obtenus pour différentes concentrations de CdTe

### III.4. Application des composites (PANi+CdTe) pour la protection de l'acier doux XC70

De nombreux articles ont mentionné que les revêtements en matériaux hybrides (organique-inorganique) peuvent augmenter la résistance à la corrosion des substrats métalliques tels que le fer, l'aluminium et le magnésium et ce grâce à la distribution uniforme du revêtement et à la possibilité de formation d'une couche passive uniforme sur la surface du substrat métallique[36].

L'acier doux revêtu du film polyaniline modifiée a été étudié en milieu corrosif NaCl 3,5% en utilisant les méthodes de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique.

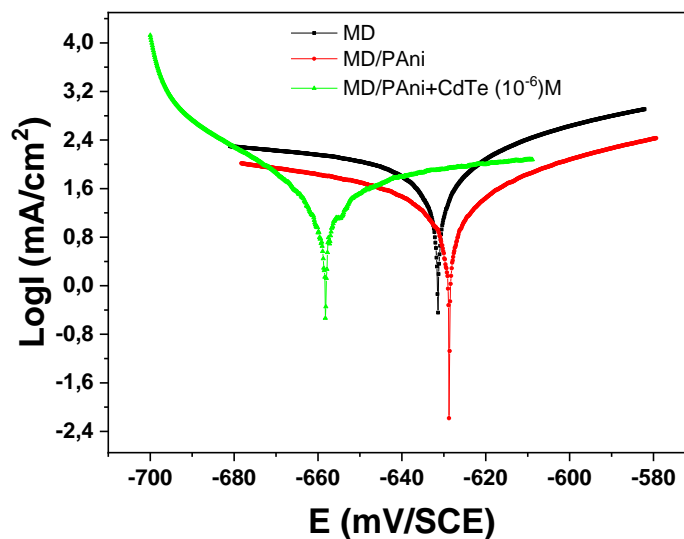
#### III.4.1 Courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel)

Les courbes de polarisation potentiodynamiques enregistrées à une vitesse de balayage de 5 mV/s, correspondant aux aciers doux revêtus ou non par le matériau composite, analysés dans une solution de NaCl 3.5 % sont illustrées dans la figure (III.11). Lorsque l'électrode modifiée est immergée dans une solution corrosive, le processus redox se produit entre le revêtement polymère et la solution[37]. Les informations sur le courant et le potentiel de corrosion peuvent être obtenues par la méthode d'extrapolation et d'intersection des droites de polarisations cathodique et anodique de Tafel. Les différents paramètres électrochimiques du

processus de corrosion de l'acier doux, avec et sans revêtement tels que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) sont énumérés dans le tableau (III.3).

Comme le montrent les courbes de polarisation (figure (III.11)) correspondantes à l'acier XC70 revêtu par un dépôt de PANi, modifié ou non par incorporation de particules de CdTe, un déplacement de potentiel de corrosion vers une valeur plus positive (cas de l'acier XC70/PAni) et un déplacement vers une valeur négative (cas de l'acier XC70/(PAni+CdTe)) a été remarqué

Les valeurs  $E_{\text{corr}}$  obtenues à partir des courbes de polarisation potentiodynamique (figure III.11) sont égales à -631 mV et -628 mV, correspondant respectivement à l'acier doux (XC70) non revêtu et au XC70/PAni. En revanche, on a observé que la valeur  $E_{\text{corr}}$  de XC70/(PAni+CdTe) est déplacée vers une région plus négative, à -658 mV, indiquant l'influence des particules sur le processus cathodique [21,22]. Cela indique que le film composite XC70/(PAni+CdTe) a fourni une protection cathodique plus efficace de l'acier doux et présente un comportement plus stable et protecteur par rapport au film PANi non modifié.



**Figure (III.11) :** Tracé de Tafel de polarisation de (a) non revêtu et, (b) PANi, (c) PANi+CdTe ( $10^{-6}$ ) M acier doux revêtu.

**Tableau (III. 3) :** Courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et efficacité inhibitrice (IE%) de l'acier doux modifié par un matériau composite (PAni+CdTe),

	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	$v_{orr}$ (mm /ans)	IE %
<b>MD</b>	631	0.095	49	155	1.10	-
<b>MD/Pani</b>	629	0.042	60	113	0.49	56
<b>MD/(PAni+CdTe) (10<sup>-6</sup>) M</b>	658	0.024	36	25	0.28	75

L'association (PAni+CdTe) améliore la résistance à la corrosion du métal en milieu corrosif (tableau III.3). En outre, par rapport au substrat en acier doux non revêtu, l'acier revêtu présente une diminution remarquable des densités de courant (de 0,095 mA/cm<sup>2</sup> à 0,024 mA/cm<sup>2</sup>). La valeur inférieure de  $I_{corr}$  du composite (PAni+CdTe) confirme la formation d'un film protecteur sans défaut sur le métal [23] montrant ainsi l'amélioration de la résistance à la corrosion des substrats en acier revêtus. En particulier, après l'ajout de particules de CdTe dans le PAni, les surfaces revêtues présentent une densité de courant beaucoup plus faible que celles de l'acier nu et revêtu de PAni pur, ce qui explique une réduction de la vitesse de corrosion des substrats. La réduction de  $I_{corr}$  pourrait être attribuée à la diminution des courants d'anode et de cathode, résultant du revêtement (PAni+CdTe) [24,25]. Cette protection contre la corrosion est le résultat de l'effet barrière de la couche passive dense et compacte PAni+couche composite d'oxyde métallique, qui recouvre la surface de l'électrode en acier doux contre les ions agressifs du milieu corrosif. En revanche, le revêtement PAni poreux peut ne pas fournir une protection adéquate car davantage de balayage de type électrolytique pénètre à travers le revêtement jusqu'au substrat sous-jacent [2,38]. L'efficacité d'inhibition de la corrosion EI (%) a été déterminée à partir des courants de corrosion calculés à partir de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel en utilisant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{i_{corr} + i_{corr(coating)}}{i_{corr}} \times 100$$

Où  $I_{corr}$  et  $I_{corr (coating)}$  sont les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec le revêtement polymère, respectivement. Ces valeurs sont déterminées par extrapolation des lignes de Tafel cathodique et anodique au potentiel de corrosion.

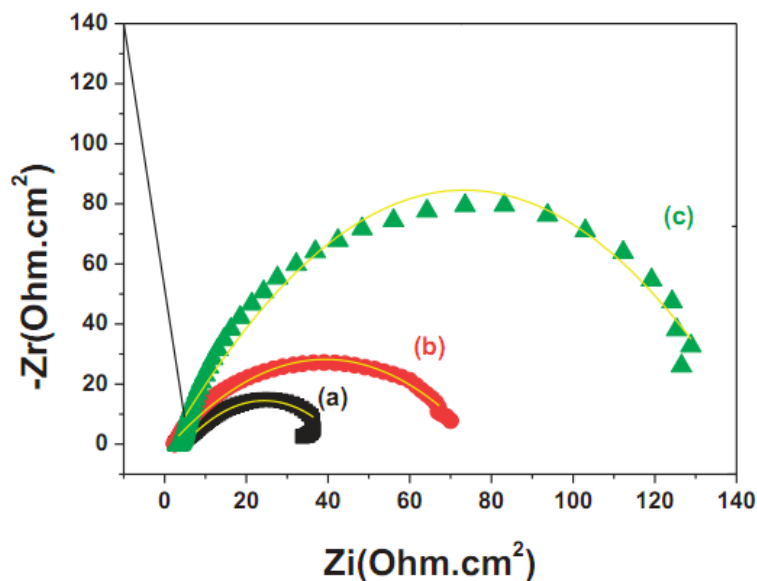
### III.4.2 Spectroscopie d'impédance

La figure (III.12) montre les tracés de Nyquist, respectivement de l'acier non revêtu, de l'acier revêtu de PANi et de l'acier revêtu de composite (PANi+CdTe)  $10^{-6}$ M immergés dans un milieu NaCl à 3,5%. Les diagrammes d'impédance ont été tracés au potentiel d'abandon ( $e_{ab}$ ) après 30 min de temps d'immersion pour permettre d'atteindre un équilibre acceptable. Tous les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle. Le demi-cercle le plus important est celui obtenu dans le cas de l'échantillon composite (PANi+CdTe) montrant la valeur de diamètre la plus élevée de 143  $\Omega$ . L'acier doux revêtu de PANi présente un diamètre de demi-cercle de l'ordre de 72  $\Omega$ . Alors que le demi-cercle de l'acier doux nu présente un diamètre de seulement 35  $\Omega$ . Ce qui suggère que la protection est meilleure avec le revêtement (PANi+CdTe) ou la PANi seule. A partir de ces tracés, nous pouvons calculer les valeurs de la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ), la résistance de transfert de charge de la zone à l'interface métal/revêtement où se produit la corrosion ( $R_{tc}$ ) et la capacité de la double couche dans cette interface ( $C_{dl}$ ).  $C_{dl}$  peut être calculé à partir des valeurs  $R_{tc}$  en utilisant l'équation suivante : [16,26,39–41].

$$C_{dl} = 1/2\pi R_{tc} f_{max}$$

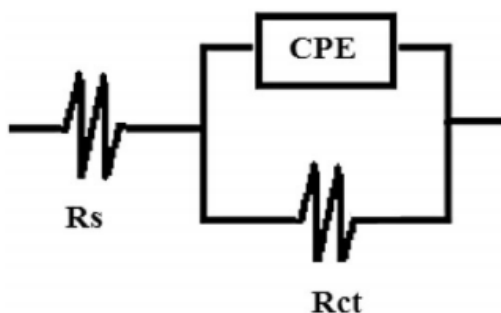
Où :

$f_{max}$  est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale ( $Z_{im,max}$ );  
 $R_{tc}$  est la résistance de transfert de charge



**Figure (III.12):** Diagrammes de Nyquist relatifs au (a) Acier doux (XC70), (b) XC70/PAni, (c) XC70/PAni+CdTe $10^{-6}$  M, immergé dans NaCl 3.5%, obtenus sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, au potentiel  $E_{ab}$ , avec une perturbation de 10 mV.

Ces résultats montrent que le revêtement (PAni+CdTe) a une performance anticorrosion supérieure par rapport au PAni non modifié et à l'acier doux nu. L'incorporation de particules de CdTe dans la matrice de polymère lors de la synthèse améliore le taux de protection de l'acier et conduit à un comportement anticorrosion important lorsqu'il est électrodéposé sur de l'acier doux et utilisé dans un milieu agressif[1,42–45]. Les diagrammes d'impédance enregistrés sont montés à l'aide du circuit électrique équivalent illustré à la figure (III.13) Le circuit comprend la résistance électrolytique ( $R_s$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et l'élément à phase constante (CPE) qui est placé en parallèle pour charger l'élément de résistance de transfert ( $R_{tc}$ ) [1,21,42–44,46]. Le CPE remplace la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) pour assurer un ajustement plus précis avec les résultats expérimentaux. Il est recommandé d'utiliser le CPE pour modéliser la dispersion de fréquence généralement liée à l'hétérogénéité du système[6]. Le CPE représente l'écart par rapport au véritable comportement de capacité. Les caractéristiques d'impédance, obtenues à partir des tracés de Nyquist, sont présentées dans le tableau (III.4) Les tracés d'impédance expérimentaux montrent les valeurs de  $R_{tc}$  à 35, 72 et 143  $\Omega/\text{cm}^2$ , respectivement pour l'acier XC70, la polyaniline et le matériau composite (PAni+CdTe) qui sont environ deux et quatre fois supérieures à celles de l'acier doux non revêtu. La valeur la plus élevée de  $R_{tc}$  est obtenue pour le revêtement composite associée à l'efficacité de la barrière du revêtement composite polyaniline. Les valeurs  $C_{dl}$  inférieures pour le revêtement composite XC70/(PAni+CdTe) fournissent un support supplémentaire pour la protection de XC70 par le même matériau composite. Ainsi, la combinaison de la forte valeur de  $R_{tc}$  et de la faible valeur de  $C_{dl}$  indique l'excellente performance de la protection contre la corrosion du revêtement par le matériau composite (PAni+CdTe).



**Figure (III.13) :** Circuit électrochimique équivalent utilisé pour simulé les diagrammes d'impédance.



Les caractéristiques de protection des revêtements peuvent également être évaluées en examinant le module d'impédance. La figure (III.14) montre les diagrammes de Bode (amplitude d'impédance, angle de phase) des valeurs du module  $Z$  et de l'angle de phase par rapport à la fréquence  $Z$  et  $\Theta$ , enregistrées respectivement pour l'électrode en acier doux, PANi et (PANi+CdTe). Les diagrammes de Bode indiquent l'existence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constant dans l'interface métal/solution liée à la double couche électrique [47,48]. Ils montrent une amélioration maximale de l'impédance absolue à des fréquences plus basses pour le revêtement composite, et des valeurs plus négatives de l'angle de phase pour la (PANi+CdTe), ce qui a confirmé l'efficacité du comportement barrière du film composite formé sur la surface de l'acier doux. La faible valeur de  $\Theta$  ( $37^\circ$ ) est due à l'attaque de la surface métallique par l'ion chlorure et  $\Theta$  est augmentée à  $68^\circ$  dans le cas de (PANi+CdTe). L'augmentation de  $\Theta$  est certainement due à la formation du film protecteur.

Le EI% calculé à partir des données EIS (circuit équivalent Electrochimique) utilisé pour la simulation des diagrammes d'impédance) est respectivement 51 % et 70 % pour la polyaniline et le matériau composite (PANi+CdTe) ; Ceci est en accord avec les résultats de polarisation potentiodynamique. Par conséquent, l'électrode revêtue de composite de polyaniline peut améliorer l'efficacité de la protection et réduire la vitesse de corrosion de l'acier doux. On pense que cela est le résultat de la formation d'une couche stable, adhérente et insoluble d'un revêtement composite de polyaniline.

**Tableau (III. 4) :** Paramètres de l'impédance électrochimique de l'acier XC70 dans NaCl 3.5 %

	$R_s(\Omega/cm^2)$	$R_{tc} \Omega /cm^2)$	$C_{dl} (\mu F/cm^2)$	EI (%)
<b>MD</b>	7	35	0.31	-
<b>MD/Pani</b>	3	72	0.08	51
<b>MD/PAni+CdTe (<math>10^{-6}</math>) M</b>	4.13	143	0.014	70

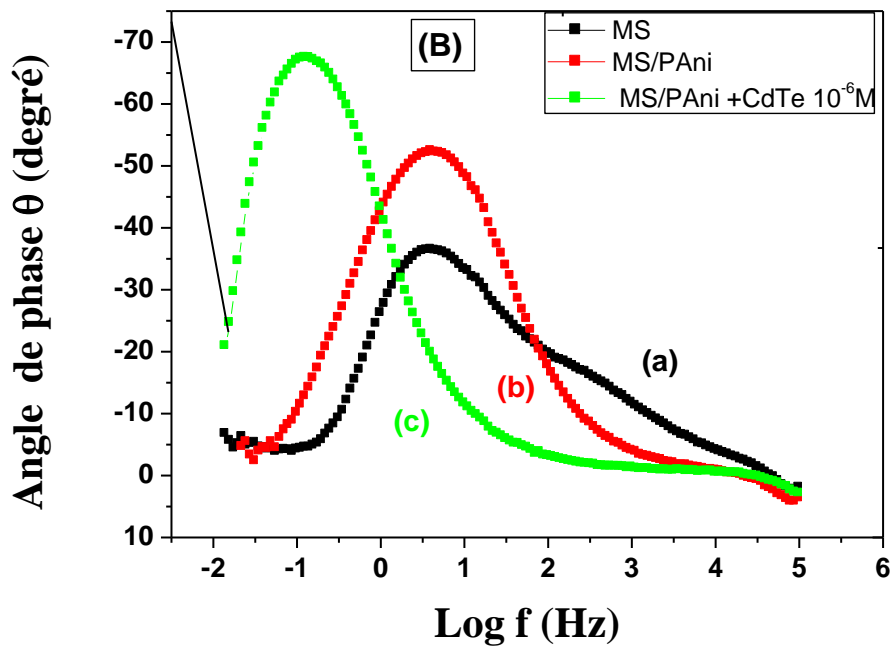
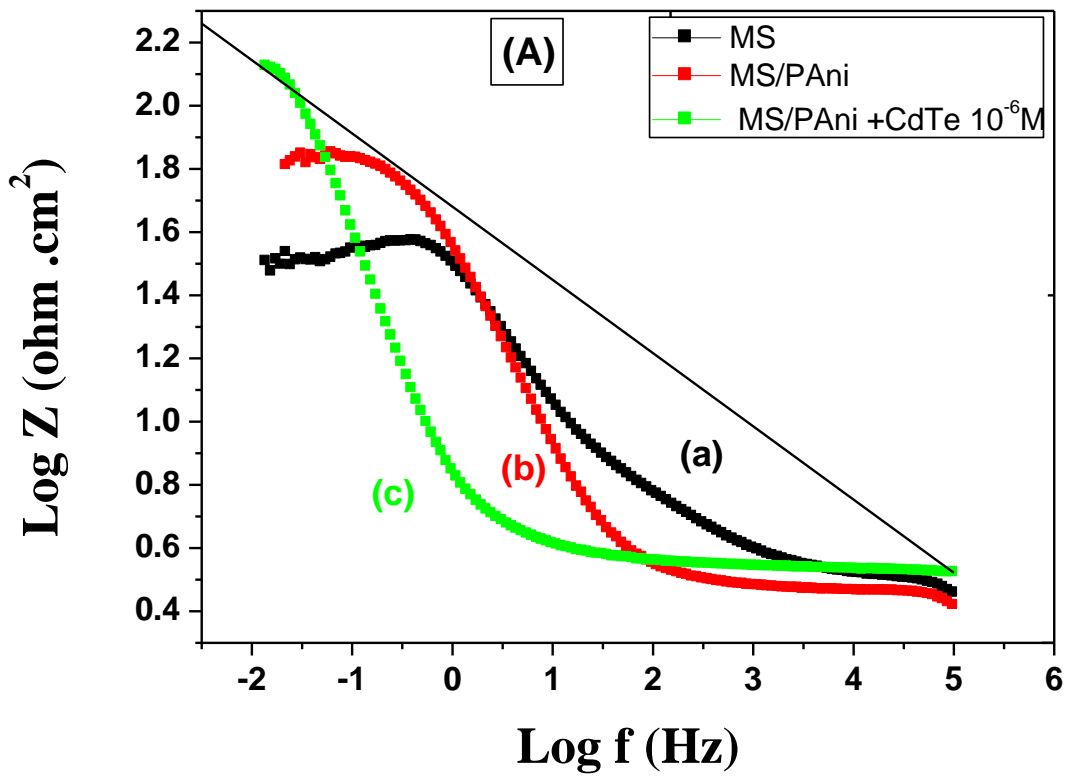


Figure (III.14) : Diagrammes de Bode (A et B), correspondants à : Acier (a), Acier/PAni (b), Acier/(PAni+CdTe), dans une solution NaCl 3,5%.

### III.5 Reproductibilité et stabilité du revêtement

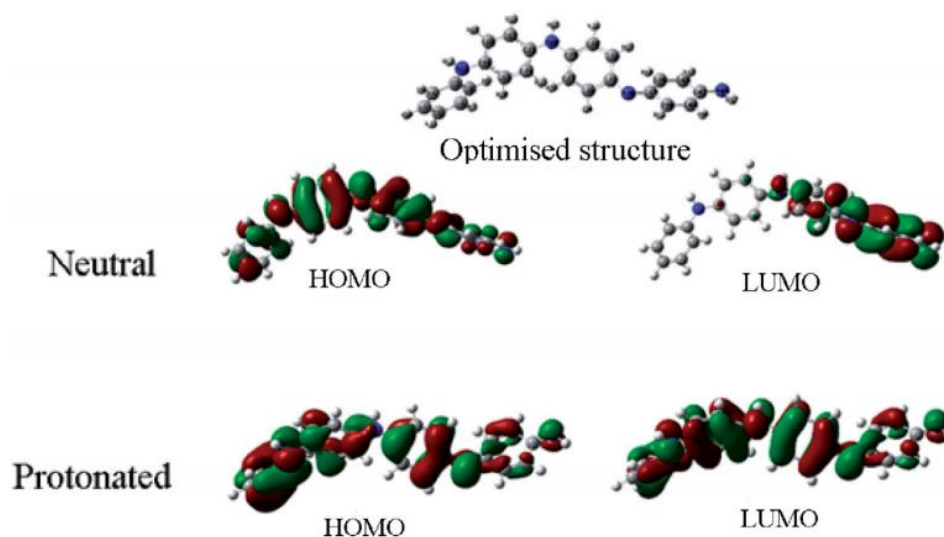
Pour un nouveau matériau, la reproductibilité des résultats est très importante. Afin d'examiner la reproductibilité de l'électrode de revêtement composite, une spectroscopie d'impédance répétée, une voltamétrie cyclique et une expérience Tafel ont été effectuées dans une solution de NaCl à 3,5% à plusieurs reprises, et le même comportement a toujours été observé. De plus, même après 24 mois d'électrodéposition du revêtement composite sur l'électrode, il n'y a pas de dégradation du film composite, ce qui confirme que le revêtement composite a une bonne stabilité. Ceci résulte de la meilleure adhérence du dépôt formé sur la surface de l'électrode (figure III.15).



**Figure (III.15) :** Image du film composite de (PAni+CdTe) déposé sur l'acier doux XC70 après 24 mois.

### III.6 Etude théorique

Les configurations géométriques optimisées du polymère et HOMO et LUMO sont illustrées dans la figure (III.16). Les descripteurs globaux mentionnés ci-dessus pour la forme protonée obtenue à partir du calcul DFT sont également résumés dans le tableau (III.5) et la figure (III.16). En général, une valeur élevée de la HOMO représente la capacité de l'inhibiteur à donner des électrons à l'orbitale inoccupée des métaux de transition, tandis que la LUMO inférieur implique la capacité d'accepter des électrons de la surface du métal[49–51]. Les résultats obtenus montrent que la valeur de l'HOMO de la forme protonée est décalée vers une valeur plus négative par rapport à la valeur de la HOMO d'une forme neutre. Ces résultats impliquent que la forme protonée a une tendance plus élevée à attirer les électrons que la forme neutre. Cette interprétation est également soutenue par la valeur de DN110. Nos résultats montrent que le DN110 de la forme protonée est bien plus faible que celui de la forme neutre. La valeur de la LUMO indiquée dans le tableau (III.5) s'est également déplacée vers une valeur plus négative par rapport à celle de la forme neutre. Cela montre que la capacité d'accepter des électrons sous forme protonée augmente et que la capacité d'interactions de don en retour est plus élevée.



**Figure (III.16) :** Frontières des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) et leurs valeurs d'énergie ainsi que l'énergie de gap, du matériau (PAni+CdTe) dans sa forme neutre et protoné par utilisation de la DFT/B3LYP/6-31+ G(d,p).

L'analyse des valeurs d'écart énergétique présentées dans le tableau (III.5) indique que l'écart énergétique des formes neutres est inférieur à celui des variétés protonées, ce qui indique que la réactivité chimique des formes neutres est supérieure à celle des formes protonées. Une analyse plus approfondie des résultats a montré que la forme neutre de PAni agit comme un meilleur donneur et la forme protonée de PAni se comporte comme un meilleur accepteur[52,53]. Cette étude théorique a confirmé que la polyaniline dans son état neutre émeraude présente une conductivité élevée et qu'elle est la plus stable et la plus étudiée (tableau III.5) [27,54–56]

**Tableau III.5. :** (valeurs de l'HOMO, la LUMO, du GAP et  $\Delta N$ )

	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$	$\Delta N_{110}$
<b>Neutre</b>	-4.757097	-2.452019	-2.3050777	1.473027
<b>Protonée</b>	-11.27994	-10.06305	-1.2168938	-3.017104

### III.7. Conclusions

Un nouveau matériau composite à base de polymère conducteur (PAni) et de tellure de cadmium (CdTe) a été synthétisé avec succès in situ en utilisant la méthode d'électropolymérisation. La caractérisation électrochimique a indiqué que la polyaniline est obtenue sur la surface d'électrode (ITO ou XC70) sous forme d'un film homogène. Les données expérimentales recueillies via un programme de tests approfondi confirment les caractéristiques extrêmement prometteuses de ce matériau (PAni+CdTe) pour les applications de revêtements anticorrosion, comme l'a montré l'étude faite sur un acier inoxydable doux XC70 exposé à un environnement corrosif NaCl 3,5 %.

La bonne protection anti-corrosion est dû à la grande résistance du film obtenu et à la plus grande capacité de la double couche par rapport à celles observées dans les revêtements PAni purs :

L'incorporation de grains de CdTe dans la matrice polymère a significativement modifié la morphologie du PAni

La voltampérométrie cyclique et la caractérisation par spectroscopie d'impédance ont montré que l'effet de la teneur en CdTe entraîne un comportement capacitif dans le composite pour toutes les concentrations, le comportement capacitif est plus prononcé avec la faible concentration ( $10^{-6}M$ ).

De plus, le nouveau matériau composite (PAni+CdTe) montre une bonne reproductibilité et stabilité électrochimique, ce qui ouvrent des perspectives quant à leurs applications dans la protection d'autres types d'acier et en milieu  $H_2SO_4$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Golshekan M, Shirini F. Corrosion protection by epoxy/poly (aniline-co-pyrrole)/ZnO nanocomposite coating. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;136:48265.
- [2] Maouche N, Nessark B. Electrochemical behavior of polyterthiophene-coated types 304 and 316 stainless steels and its corrosion performance. *Corrosion*. 2008;64:315–324.
- [3] Abd-Elwahed A, Holze R. Ion size and size memory effects with electropolymerized polyaniline. *Synthetic metals*. 2002;131:61–70.
- [4] Genies EM, Lapkowski M, Penneau JF. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1988;249:97–107.
- [5] Patil DS, Shaikh JS, Dalavi DS, et al. An Mn doped polyaniline electrode for electrochemical supercapacitor. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158:A653.
- [6] Aslam J, Lone IH, Radwan N, et al. Development of poly (aniline-co-o-toluidine)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for low carbon steel corrosion in 3.5% NaCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018;32:2552–2568.
- [7] Abaci S, Nessark B, Boukherroub R, et al. Electrosynthesis and analysis of the electrochemical properties of a composite material: polyaniline+ titanium oxide. *Thin solid films*. 2011;519:3596–3602.
- [8] Groult H, Nakajima T, Kumagai N, et al. Characterization and electrochemical properties of C<sub>x</sub> (VOF<sub>3</sub>) F as positive material for primary lithium batteries. *Journal of power sources*. 1996;62:107–112.
- [9] Hu C-C, Chu C-H. Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors—effects of film coverage/thickness and anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;503:105–116.
- [10] Cui C, Wu G, Yang H, et al. Synthesis, characterization and electrochemical impedance spectroscopy of VO<sub>x</sub>-NTs/PPy composites. *Solid state communications*. 2010;150:1807–1811.
- [11] Casagrande C, Panero S, Prosperi P, et al. Properties of electrochemically synthesized polymer electrodes Part VIII: Kinetics of polypyrrole in polymer electrolyte cells. *Journal of applied electrochemistry*. 1992;22:195–199.
- [12] Chen W-C, Wen T-C, Gopalan A. The inductive behavior derived from hydrolysis of polyaniline. *Electrochimica acta*. 2002;47:4195–4206.
- [13] Jiao L-F, Yuan H-T, Si Y-C, et al. Synthesis of Cu<sub>0</sub>. 1-doped vanadium oxide nanotubes and their application as cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Electrochemistry communications*. 2006;8:1041–1044.
- [14] Shao Y, Engelhard M, Lin Y. Electrochemical investigation of polyhalide ion oxidation–reduction on carbon nanotube electrodes for redox flow batteries. *Electrochemistry communications*. 2009;11:2064–2067.

- [15] Dinh HN, Birss VI. Effect of substrate on polyaniline film properties a cyclic voltammetry and impedance study. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000;147:3775.
- [16] Sarac AS, Ates M, Kilic B. Electrochemical impedance spectroscopic study of polyaniline on platinum, glassy carbon and carbon fiber microelectrodes. *Int J Electrochem Sci*. 2008;3:777–786.
- [17] Ates M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Progress in Organic Coatings*. 2011;71:1–10.
- [18] Niu L, Li Q, Wei F, et al. Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;544:121–128.
- [19] Zhang AQ, Cui CQ, Lee JY. Electrochemical degradation of polyaniline in HClO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Synthetic metals*. 1995;72:217–223.
- [20] Kost KM, Bartak DE, Kazee B, et al. Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications. *Analytical Chemistry*. 1988;60:2379–2384.
- [21] Abdel-Gaber AM, Awad R, Rahal HT, et al. Electrochemical behavior of composite nanoparticles on the corrosion of mild steel in different media. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2019;5:1–9.
- [22] Khaled RH, Abdel-Gaber AM, Rahal HT, et al. A potential green anti-scaling and corrosion inhibitor for mild steel in brine solution. *Int J Electrochem Sci*. 2020;15:6790–6801.
- [23] Vinothkumar K, Sethuraman MG. A robust method of enhancement of corrosion inhibitive ability of electrodeposited poly-3-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole films over copper surface using graphene oxide. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2020;34:651–669.
- [24] Kannan AG, Choudhury NR, Dutta NK. Electrochemical performance of sol–gel derived phospho-silicate-methacrylate hybrid coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2010;641:28–34.
- [25] Hamidon TS, Hussin MH. Susceptibility of hybrid sol-gel (TEOS-APTES) doped with caffeine as potent corrosion protective coatings for mild steel in 3.5 wt.% NaCl. *Progress in Organic Coatings*. 2020;140:105478.
- [26] Özcan M, Dehri İ, Erbil M. Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Applied surface science*. 2004;236:155–164.
- [27] Chiang J-C, MacDiarmid AG. ‘Polyaniline’: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*. 1986;13:193–205.
- [28] Duić L, Mandić Z. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;335:207–221.

- [29] Xu LQ, Liu YL, Neoh K-G, et al. Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization. *Macromolecular rapid communications*. 2011;32:684–688.
- [30] DeBerry DW. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *Journal of the Electrochemical society*. 1985;132:1022.
- [31] Innis PC, Mazurkiewicz J, Nguyen T, et al. Enhanced electrochemical stability of polyaniline in ionic liquids. *Current Applied Physics*. 2004;4:389–393.
- [32] Mažeikien R, Malinauskas A. Electrochemical stability of polyaniline. *European polymer journal*. 2002;38:1947–1952.
- [33] Mascaro LH, Gonçalves D, Bulhões LOS. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. *Thin Solid Films*. 2004;461:243–249.
- [34] Liu Y, Zhou X, Guo Y. Effects of fluorine doping on the electrochemical properties of LiV3O8 cathode material. *Electrochimica acta*. 2009;54:3184–3190.
- [35] Pouget JP, Jozefowicz ME, Epstein Aj, et al. X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules*. 1991;24:779–789.
- [36] Mostafaei A, Nasirpouri F. Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic coatings*. 2014;77:146–159.
- [37] Yağan A, Pekmez NÖ, Yıldız A. Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole. *Progress in organic coatings*. 2007;59:297–303.
- [38] Kumar AM, Gasem ZM. In situ electrochemical synthesis of polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*. 2015;78:387–394.
- [39] Hashim NZN, Kahar MAM, Kassim K, et al. Experimental and theoretical studies of azomethines derived from benzylamine as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1222:128899.
- [40] Bayol E, Kayakırlmaz K, Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Materials Chemistry and Physics*. 2007;104:74–82.
- [41] Ammal PR, Prajila M, Joseph A. Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: physicochemical and theoretical studies. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6:1072–1085.
- [42] Xing C, Song X, Zhang Z, et al. Anticorrosion Coatings from Poly (Aniline-co-2-Ethylaniline) Micro/Nanostructures. *Journal of Ocean University of China*. 2019;18:1371–1381.



- [43] Branzoi F, Pahom Z, Nechifor G. Corrosion protection of new composite polymer coating for carbon steel in sulfuric acid medium by electrochemical methods. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018;32:2364–2380.
- [44] Zhang J, Li Y, Hu C, et al. Anti-corrosive properties of waterborne polyurethane/poly (o-toluidine)-ZnO coatings in NaCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2019;33:1047–1065.
- [45] Rahal HT, Abdel-Gaber AM, Awad R. Influence of SnO<sub>2</sub> nanoparticles incorporation on the Electrochemical Behaviour of a Superconductor in Sodium Sulphate Solutions. *Int J Electrochem Sci*. 2017;12:10115–10128.
- [46] Aslam J, Mobin M, Aslam R, et al. Corrosion protection of low carbon steel by conducting terpolymer nanocomposite coating in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2020;34:443–460.
- [47] Abdel Aziz AH, Jamil TS, Shalaby MS, et al. Application of (polyaniline/zeolite X) composite as anticorrosion coating for energy recovery devices in RO desalination water plants. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2019;10:175–191.
- [48] Shmait A, Awad R, Rahal HT, et al. Studies on coatings containing nano-zinc oxide for steel protection. *Materials and Corrosion*. 2021;72:859–867.
- [49] El Sayed MY, Abdel-Gaber AM, Rahal HT. Safranin—a potential corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: a combined experimental and theoretical approach. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2019;19:1174–1180.
- [50] Dasami PM, Parameswari K, Chitra S. Corrosion inhibition of mild steel in 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by thiadiazole Schiff bases. *Measurement*. 2015;69:195–201.
- [51] Toukal L, Keraghel S, Benghanem F, et al. Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivative as an eco-friendly corrosion inhibitor for XC52 steel in hydrochloric acid. *Int J Electrochem Sci*. 2018;13:951–974.
- [52] Chen XP, Jiang JK, Liang QH, et al. First-principles study of the effect of functional groups on polyaniline backbone. *Scientific reports*. 2015;5:16907.
- [53] Kalantari Fotooh F, Nateghi MR, Mohammadi M. Structural and Electronic Properties of Novel  $\pi$ -Conjugated Aniline-based Oligomers: A Computational Study. *Physical Chemistry Research*. 2018;6:583–598.
- [54] Albuquerque JE, Mattoso LHC, Balogh DT, et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. *Synthetic Metals*. 2000;113:19–22.
- [55] Canales M, Torras J, Fabregat G, et al. Polyaniline emeraldine salt in the amorphous solid state: polaron versus bipolaron. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014;118:11552–11562.
- [56] Mattoso LHC, MacDiarmid AG. Polyanilines, oxidation states. Salamone, JC; *Polymeric Materials Encyclopedia*. 1996;

## Chapitre IV

### **Synthèse et analyse des propriétés électrochimiques et morphologique du matériau composite (PAni+CNT) – application comme film protecteur contre la corrosion de l'acier XC70**

Les nanotubes de carbone (CNT) ont des propriétés électriques, thermiques et mécaniques extraordinaires[1]. Grâce à leurs propriétés fascinantes et à leurs surfaces spécifiques élevées, les CNT ont été largement utilisés dans la fabrication de nanocomposites polymères pour diverses applications[2,3]. Le nanocomposite (polyaniline+CNT) qui hérite des propriétés fascinantes des fractions PAni et CNT peut être utilisé dans une variété d'applications.

La synthèse électrochimique fournit moins de paramètres de contrôles, notamment le potentiel appliqué, le courant appliqué, la vitesse de balayage du potentiel[4]. Mais ces paramètres affectent significativement les performances électrochimiques du PAni[4]. La méthode électrochimique permet un contrôle de la réaction de polymérisation jusqu'à la fin en outre, la nature de la méthode sans oxydant et sans tensioactif est préférable pour l'environnement et moins d'impuretés seront présentes dans les produits finaux[5].

Il a été estimé que les coûts annuels de la corrosion dépassent 2500 milliards de dollars à l'échelle mondiale[6]. Dans les procédés conventionnels, des revêtements à base de chrome, de cuivre et de zinc peuvent être utilisés dans des revêtements anticorrosion, qui sont problématiques pour l'environnement et peuvent supporter des coûts élevés. Certains revêtements, tels que l'époxy, offrent une barrière à l'humidité et/ou à l'oxygène. L'absence de ces espèces empêche les réactions redox au niveau du substrat et inhibe la corrosion. Dans les revêtements inhibiteurs de corrosion, l'incorporation d'un métal avec un potentiel de réduction plus négatif, tel que des apprêts riches en zinc, protège le substrat de la corrosion. En raison des propriétés électrochimiques du polymère PAni, il peut être utilisé dans la fabrication de revêtements anticorrosifs. Tous les revêtements polymères à base de polymères conducteurs ont été utilisés dans la protection contre la corrosion dans différents substrats[7,8]. Le potentiel redox des substrats métalliques affecte significativement l'état d'oxydation du PAni, ce qui implique un couplage galvanique entre le métal et la polyaniline[9]. En outre, la PAni peut libérer des anions sur la surface endommagée, ce qui se traduit par une couche barrière qui empêche la diffusion des ions vers l'intérieur[9]. En plus d'une barrière contre les anions agressifs, la PAni agit comme un oxydant puissant pour les métaux et déplace leur potentiel vers

les métaux nobles, c'est-à-dire les passivent, ce qui entraîne une réduction significative du taux de corrosion[10].

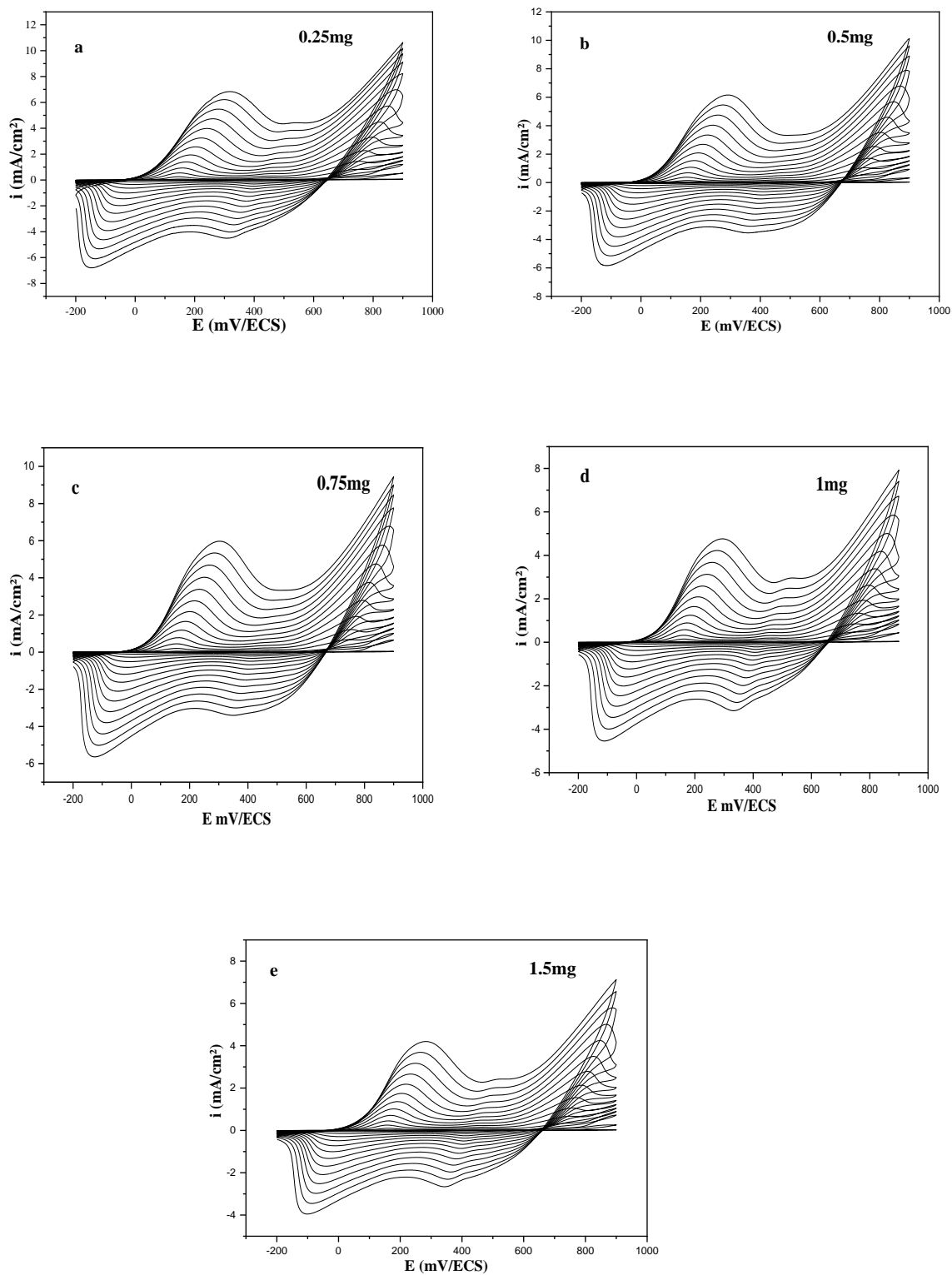
Les films (PAni+CNT) électrodéposés augmentent considérablement la résistance à la corrosion du substrat en acier doux, même à une corrosivité moyenne à élever[11]. Des nanostructures en forme de brosse de (PAni+CNT) sont synthétisées par polymérisation chimique in situ[12]. Ces nanocomposites structurés présentent une électroactivité élevée dans une large gamme de pH allant des environnements acides aux environnements basiques.

De plus, il a été observé que la dureté des films PAni s'améliore significativement lors de l'introduction de CNT carboxylés, et l'hydrophobicité était également augmentée. D'une manière générale, l'incorporation de CNT, peut fortement affecter les propriétés anticorrosion des revêtements à base de PAni.

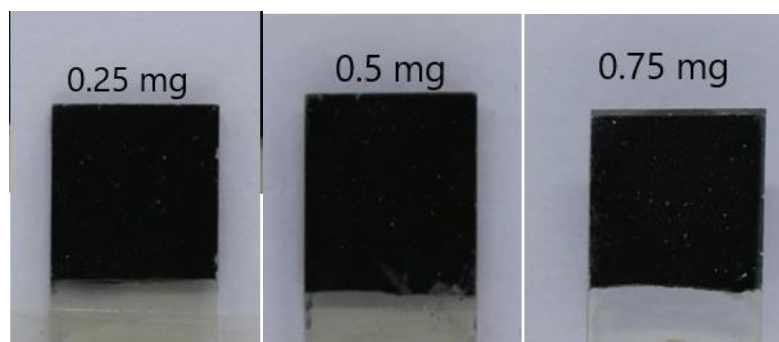
L'objectif de ce chapitre est l'électrosynthèse d'un film composite (PAni+CNT) et l'étude de ces propriétés électrochimiques ainsi que l'étude des performances anticorrosion du revêtement en matériau composite (polyaniline+CNT) déposé sur de l'acier doux XC70 en milieu NaCl.

#### **IV.1 Electrodeposition de (PAni+CNT)**

Des essais préliminaires ont été effectués afin de déterminer la teneur optimale en nanotubes de carbone (CNT) pour obtenir des films de (PAni+CNT) stables et adhérents. Les films ont été formés dans une solution  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4 10^{-1}\text{M}+\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M})$  contenant de l'aniline à  $10^{-1}\text{M}$  par voltampérométrie cyclique en effectuant 15 balayages entre  $-0.2$  et  $1$  V/ECS à une vitesse de balayage de  $10$  mV/s et pour différentes teneurs de CNT :  $0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  ;  $1$  ;  $1,5$  mg. Les voltamogrammes obtenus montrent dans tous les cas une augmentation des courants d'oxydation et de réduction au cours du cyclage. Ceci traduit la formation d'un polymère électroactif à la surface de l'électrode[13] (figureIV.1) Des films ont pu être observés dans tous les cas lors du balayage de potentiel : des films de matériaux composites homogènes et opaques ont été obtenus pour les teneurs en CNT  $0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  mg (figure IV.2), alors que des films non adhérents sont obtenus pour les teneurs plus élevées



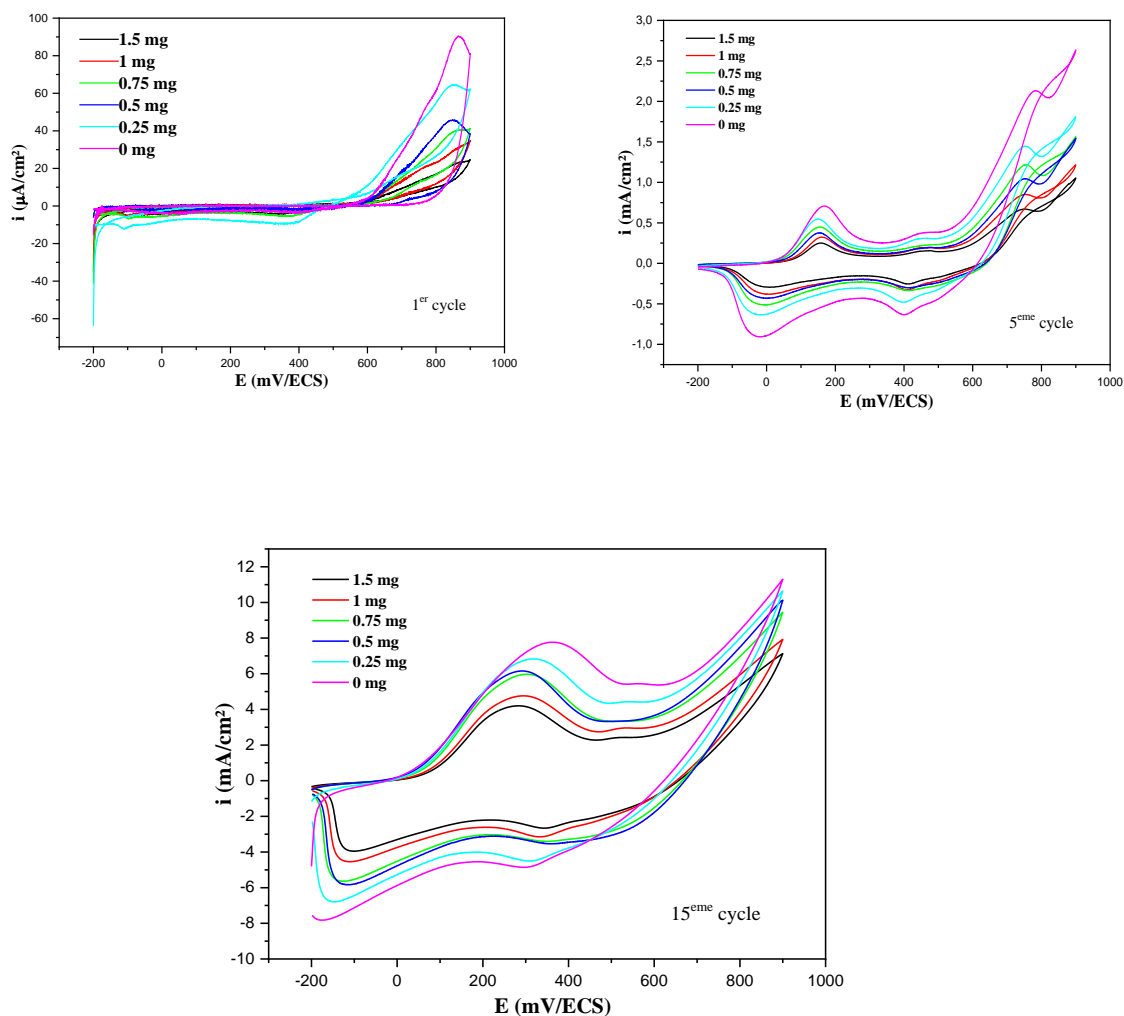
**Figure (IV.1) :** Enregistrement successif de voltammogrammes cycliques correspondants aux solutions :  $\text{H}_2\text{O}/ (\text{LiClO}_4 0.1 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M})$  contenant  $0.1 \text{ M}$  d'Ani, obtenus pour différentes teneurs en CNT, enregistrés sur un domaine de potentiel compris entre  $-0,2$  et  $1 \text{ V/ ECS}$ , à  $v = 10 \text{ mV}$ .



**Figure (IV.2) :** Image du film composite de (PAni+CNT) déposé sur ITO après 4 ans.

La figure (IV.3) représente les voltampérogrammes cycliques (1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup>, 15<sup>ème</sup> cycles) relatifs à la solution H<sub>2</sub>O/(LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M), contenant de l'aniline à une concentration de 10<sup>-1</sup> M, et du CNT à différentes teneurs (0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1, et 1,5 mg) indiquées sur les courbes, obtenus à  $v = 10$  mV/s, sur une gamme de potentiel allant de -0,2 à 1 V/ECS, en utilisant comme électrode de travail une lame d'ITO. Les voltamogrammes cycliques obtenus montrent deux couples redox réversibles (1<sup>er</sup> et 5<sup>ème</sup> cycles). Le premier couple d'oxydo-réduction correspond à la transition de la leucoéméraldine en éméraldine. Il a été établi que le deuxième couple peut avoir une origine différente[14].

Ces derniers disparaissent au cours du balayage successif de potentiel, pour être remplacé par un seul pic très large, d'oxydation et un autre de réduction (15<sup>ème</sup> cycles). Toutefois, l'incorporation de CNT provoque une légère diminution de l'intensité de courant des pics anodique et cathodiques en raison d'une couche plus épaisse du composite (PAni+CNT). Ceci est accompagné par un léger déplacement du potentiel de pic anodique vers les valeurs moins positives et de pic cathodique vers des valeurs plus positives, par rapport aux valeurs du film PAni seul, ce qui se traduit par une diminution de la réversibilité du processus électrochimique. Ceci est probablement dû à la modification de la structure du film PAni par l'incorporation des nanoparticules de CNT pendant la croissance du polymère. L'absence de tout autre pic propre au CNT peut être expliquée par le fait que ce matériau n'est pas actif électrochimiquement ou en raison de son insolubilité dans le milieu. Ainsi, la figure(IV.3.15<sup>ème</sup> cycle) suggère que la transformation de l'éméraldine en pernigraniline se produit simultanément avec la formation de porteurs de charge (polarons et bipolarons) dans la PAni[15].



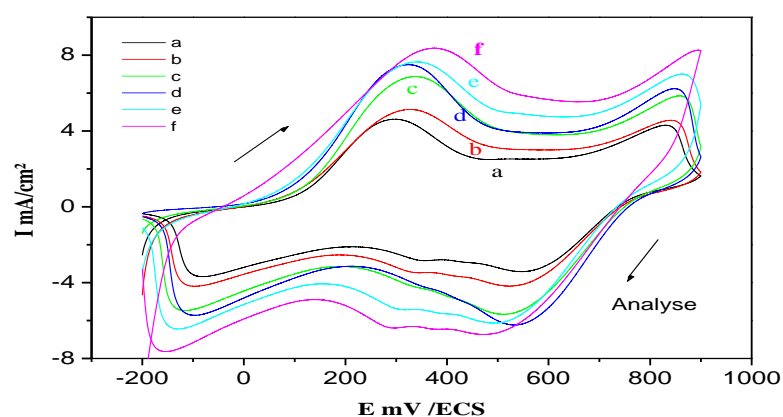
**Figure (IV.3) :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Ani  $10^{-1}$  M dissous dans  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4$  0,1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), obtenus pour différentes teneurs en CNT, enregistrés à  $v = 10$  m V/s, entre  $-0,2$  et  $1$  V/ECS, (a) 1<sup>er</sup> cycles, (b) 5<sup>eme</sup> cycles, (c) 15<sup>eme</sup> cycles

## IV.2 Caractérisation électrochimique

Après avoir synthétisé des films composites par cyclage (15 cycles) à partir d'une solution d'aniline 0,1M en présence de différentes teneurs en CNT ; ce qui a conduit à la formation d'un matériau composite sur l'électrode d'ITO. Cette électrode modifiée ITO/(PAni+CNT) immergé dans une solution  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4$  0,1M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M), a été ensuite caractérisée par voltampérométrie cyclique dans un domaine de potentiel allant de  $-0.2$  à  $0.9$  V/ECS à une vitesse de balayage de  $10$  mV/s, et par spectroscopie d'impédance électrochimique sur une gamme de fréquences allant de  $100$  kHz à  $10$  mHz.

### IV.2.1. Voltampérométrie cyclique

La figure (IV.4) montre la réponse électrochimique de l'électrode ITO/(PAni+CNT) dans la solution H<sub>2</sub>O/(LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M), l'allure du voltampérogramme montre le même comportement électrochimique que celui observé dans l'électrolyte en présence de monomère en fin d'électrodéposition. L'effet de l'ajout de CNT apparaît sur la variation de l'intensité du courant qui diminue avec l'augmentation de la teneur en CNT conduisant à un comportement plus capacitif et moins conducteur[16].



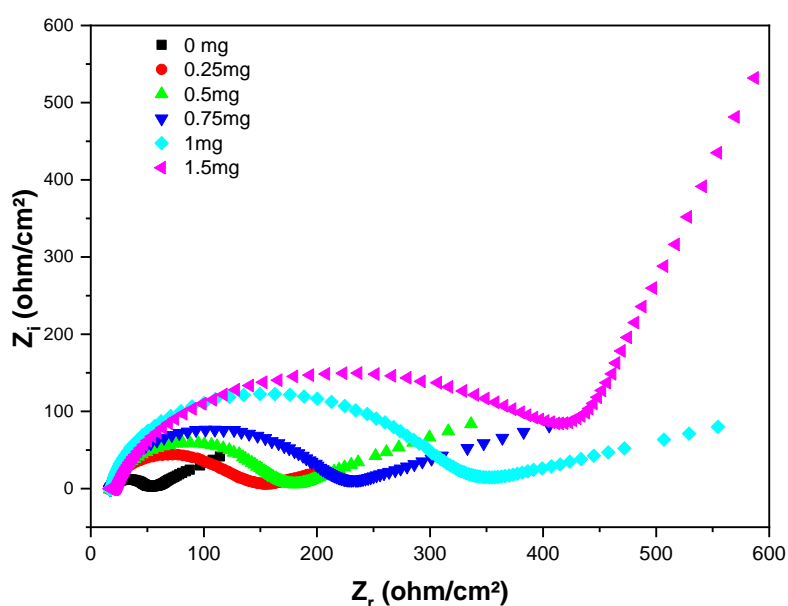
**Figure (IV.4) :** Comportement en voltampérométrie cyclique relatifs aux matériaux composites (PAni+ CNT (1.5 (a), 1 (b), 0.75 (c), 0.5 (d), 0.25 (e), 0 (f) mg)), dans H<sub>2</sub>O/(LiClO<sub>4</sub> 0,1 M +H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M),  $v = 10 \text{ mV/s}$

### IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

La figure (IV.5) représente les diagrammes d'impédances enregistrés dans le plan de Nyquist du film de matériau composite ITO/(PAni+CNT) Le film est obtenu pour différentes teneurs de nanotubes de carbone. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon respectivement pour les teneurs en CNT 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1 ; 1,5 mg, avec excitation sinusoïdale de 10 mV. L'électrode modifiée est analysée dans une solution aqueuse contenant (LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Les diagrammes d'impédance ont sensiblement la même allure générale pour toutes les teneurs en CNT. Ils sont caractérisés par un demi-cercle qui correspond au processus de

transfert de charge vers les hautes fréquences, suivie d'une ligne droite vers les basses fréquences correspondant à un processus de diffusion[17,18]. Il est également observé que le diamètre du demi-cercle obtenu vers les hautes fréquences augmente avec la concentration de CNT. La résistance du matériau composite, représentée par le rayon du demi-cercle, dont le plus petit est obtenu pour la PANi non dopé. Ce dernier est plus important pour des teneurs élevées en CNT. Ainsi, on remarque que l'augmentation de la concentration fait accroître le rayon et par conséquent fait diminuer la conductivité du film qui se forme sur l'électrode[19]. Les droites observées vers les basses fréquences sont parallèles donc de mêmes pentes. Ceci montre que le comportement électrochimique est régi par un même processus de diffusion. La présence de CNT dans le film de polymère influe sur les valeurs d'impédance électrochimique et rend la boucle plus capacitive. La résistance de l'électrolyte ( $R_{\Omega}$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) du matériau composite (PANi+CNT) calculées après extrapolation des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau (IV.1).



**Figure (IV.5) :** Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de ITO/PAni et de ITO/(PAni+CNT) dans une solution  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4 0,1 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M})$ , enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon avec une perturbation de 10 mV



**Tableau (IV.1) :** Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes teneurs de CNT :

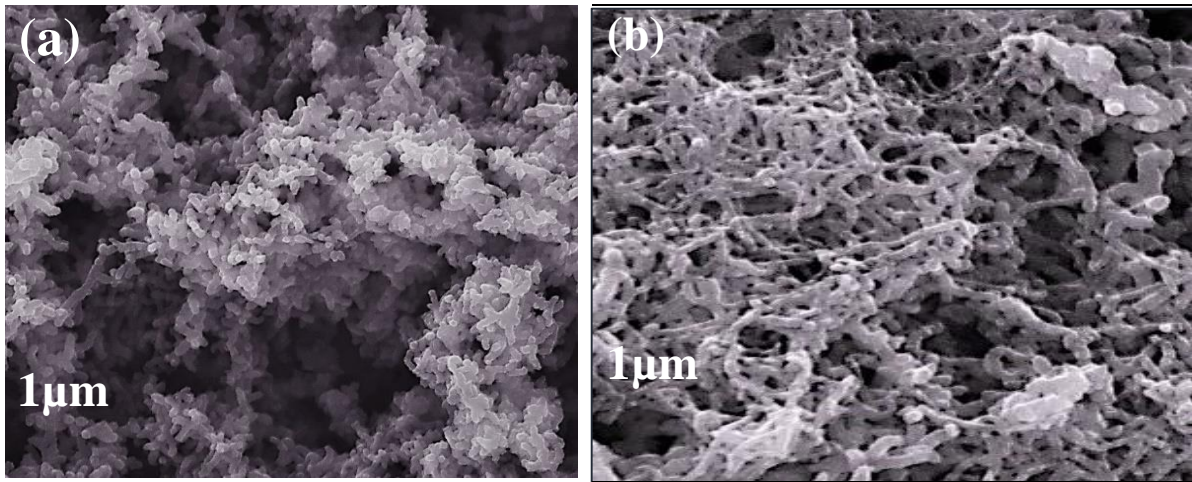
<b>(PAni+CNT)</b>						
<b>CNT (mg)</b>	0	0.25	0.5	0.75	1	1.5
<b>R<sub>s</sub> (<math>\Omega</math>.cm<sup>2</sup>)</b>	18.5	19.15	18.75	23.74	22.92	34.66
<b>R<sub>te</sub> (<math>\Omega</math>.cm<sup>2</sup>)</b>	13.62	91.35	120.25	160.46	263.78	385.84
<b>C<sub>dl</sub> (<math>\mu</math>F/cm)</b>	31.30	28.78	18.08	30.74	22.19	52.97

### IV.3 Caractérisation morphologique par MEB associé avec L'EDX.

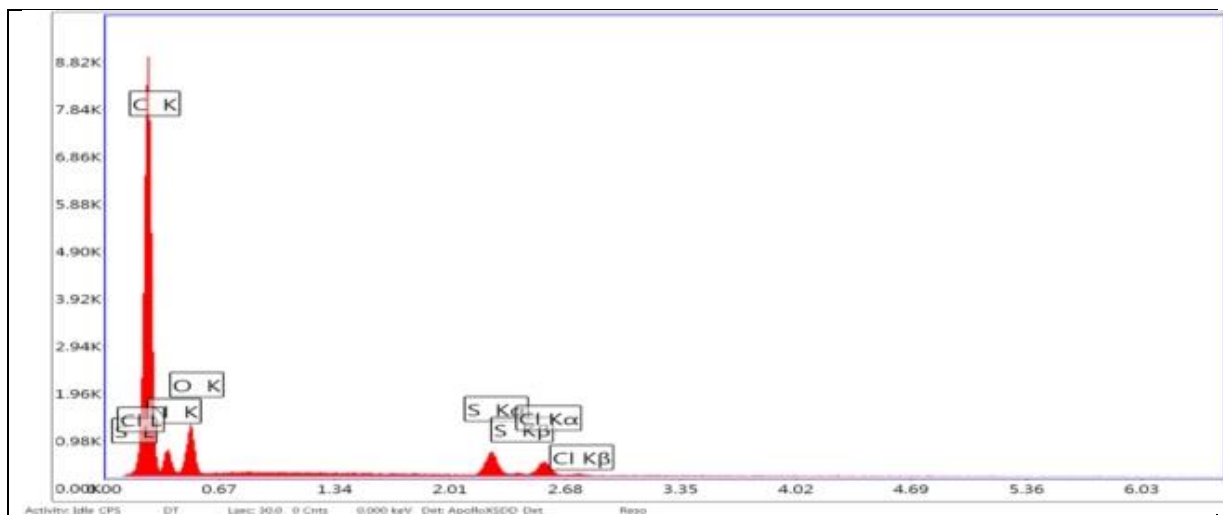
La morphologie des échantillons a été obtenue par MEB. Les images de PAni et (PAni+CNT) sont présentées sur la figure (IV.6). Les films de PAni (figure IV.6) montrent une structure amorphe et poreuse caractéristique des polymères organiques conducteurs[16]. En présence des nanotubes de carbone (figure IV.6b), les fibres des nanotubes sont rassemblées sous formes d'un réseau sur toute la surface du PAni avec leur insertion dans les pores de PAni ce qui a diminué la taille des pores du composite.

Les films (ITO/PAni) et ITO/(PAni+CNT) ont été aussi analysé par dispersion d'énergie aux rayons X (EDX). Le spectre EDX du film (ITO/PAni) représenté sur la figure (IV 7a) met en évidence la présence des principaux éléments de PAni à savoir le carbone, l'azote et d'autres éléments sous forme de traces tel que l'oxygène, le chlore et le soufre.

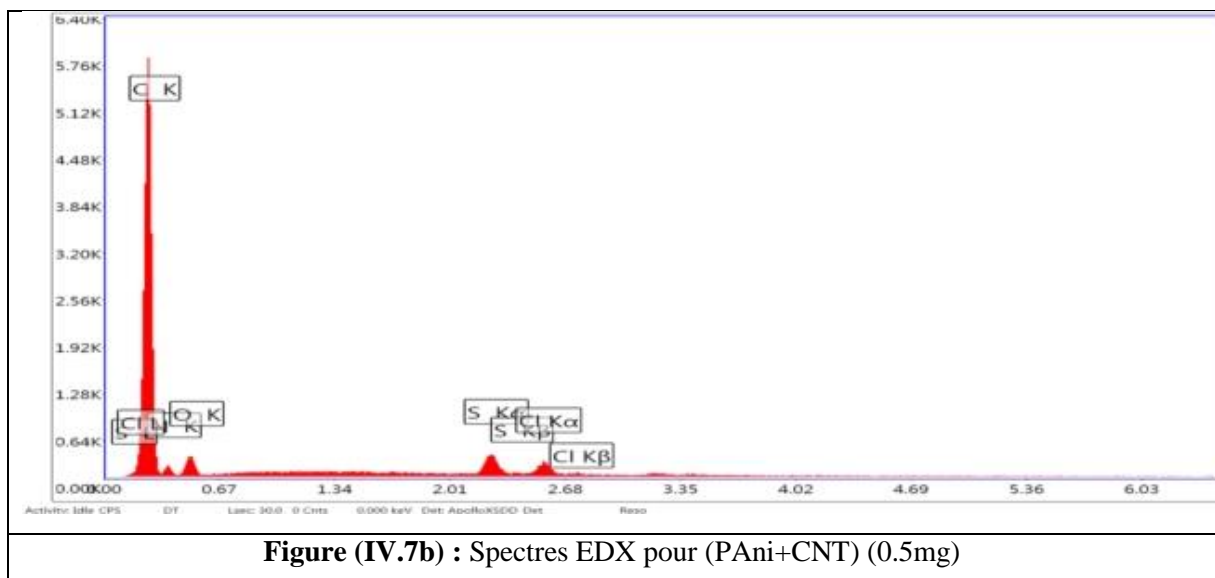
Le chlore représente un constituant de la solution de synthèse apporté par l'utilisation de perchlorate de lithium comme électrolyte support et le soufre est dû à la présence des ions  $SO_4^{2-}$  au sein de l'électrode due au dopage de film de PAni par les ions  $SO_4^{2-}$ . Dans le film composite (ITO/PAni+CNT), la figure (IV.7b), a révélé la présence de tout les éléments trouvés dans le cas de PAni seul, cependant, le taux de carbone a augmenté en raison de la contribution de carbone provenant des CNT. Suggérant par ceci que la composition de notre électrode a été modifiée par les CNT.



**Figure. (IV.6) :** Images MEB des films de PANi pur (a) et de PANI/CNT (b) déposés sur ITO



**Figure (IV.7a) :** Spectres EDX pour PANi pure



#### IV.4 Protection de l'acier doux par le matériau composite PAni/CNT

Deux mécanismes ont été considérés pour la protection contre la corrosion ; l'un est le modèle de barrière physique et l'autre le modèle de protection anodique. Nous supposons que l'effet barrière évite la dissolution active de l'acier, facilitant le déplacement du potentiel dans le domaine passif. La capacité oxydante du polymère conducteur contribue au déplacement du potentiel et au maintien prolongé de l'état passif de l'acier.

Après avoir travaillé sur l'électrode en ITO afin d'optimiser la préparation et la caractérisation de nanocomposite (PAni+CNT), l'objectif de cette partie est d'appliquer ce matériau d'électrode comme un revêtement contre la corrosion de l'acier doux XC70. Toutes les expériences concernant les tests de corrosion, présentées dans cette étude ont été réalisées dans un milieu corrosif de NaCl 3,5 %. Le comportement à la corrosion de l'acier non revêtu et revêtu par les films PAni et (PAni+CNT) électrodéposés a été étudié par spectroscopie d'impédance et courbes de polarisation.

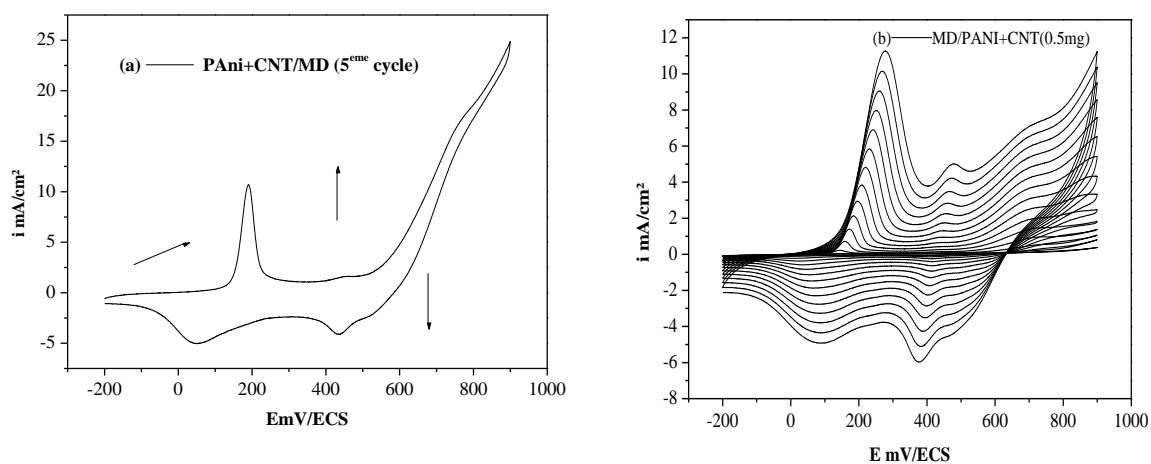
##### IV.4.1 Electropolymérisation de (PAni+CNT) sur une électrode d'acier doux XC70

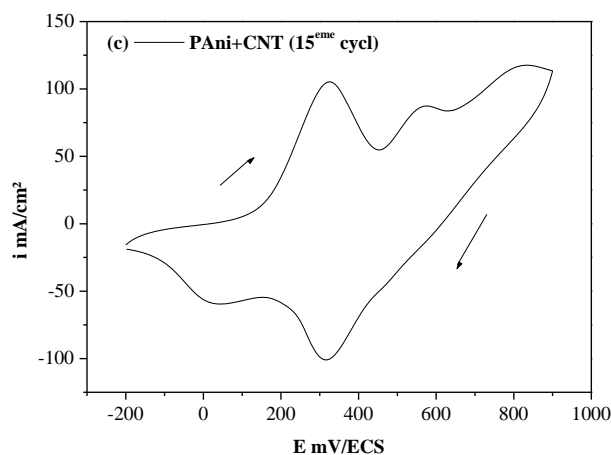
Cette section porte sur l'électrosynthèse de polyaniline sur l'électrode d'acier XC70 dans le milieu  $H_2O/(0,1M LiClO_4 + 0,5 M H_2SO_4 + 0.5 mg CNT)$  par voltampérométrie cyclique. La figure (IV.8) présente les voltampérogrammes de l'évolution du courant anodique lors de la synthèse de la polyaniline sur l'électrode XC70 enregistrés avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le voltampérogramme cyclique (figure IV.8a) montre lors du balayage du potentiel positif trois pics anodiques qui sont respectivement observés aux potentiels  $E_{pa1} = 0,190$ ,  $E_{pa2} = 0,449$  et  $E_{pa3} = 0,760$  V/SCE qui correspondent aux différents états d'oxydation d'aniline, et

lors du balayage du potentiel négatif deux pics cathodiques qui apparaissent à  $E_{pc1} = 0,056$ ,  $E_{pc2} = 0,435$  et un épaulement à  $E_{pc3} = 0,524$  V/SCE, correspondant à la réduction de polyaniline déposé sur la surface de l'électrode. A partir du 2<sup>ème</sup> cycle, la densité de courant d'oxydation et de réduction de la polyaniline augmente de manière significative en raison de l'augmentation de la surface réelle de l'électrode qui elle croit au fur et à mesure que le film se dépose sur l'électrode[20]. Ainsi, les pics d'oxydation et de réduction apparaissent d'une façon claire avec l'enregistrement successif des voltampérogrammes cycliques (figure IV.8b). Les potentiels du pic d'oxydation du premier et troisième couple, se déplace légèrement vers des valeurs plus positives, et ceux de la réduction vers des valeurs plus négatives ce qui s'explique par un écart à la réversibilité.

#### IV.4.2 Caractérisation électrochimique du film composite déposé sur l'acier XC70

L'électroactivité du film composite a été étudiée dans une solution  $H_2O/(0,1M LiClO_4 + 0,5 M H_2SO_4)$ . Comme le montre la figure (IV.8c) le voltampérogramme présente trois pics d'oxydation et deux pics de réduction caractéristiques de différents états d'oxydation et de réduction de la polyaniline.



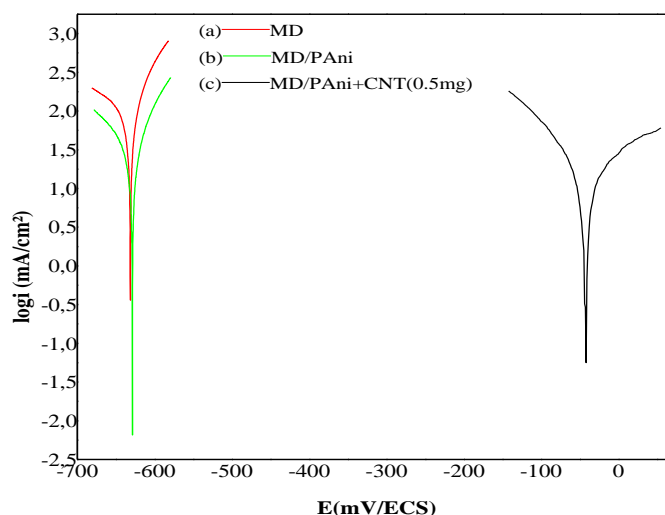


**Figure (IV.8) :** Voltampérogrammes cycliques de l'acier XC70 immergé dans une solution d'An  $10^{-1}$  M dissous dans  $H_2O/(0,1$  M  $LiClO_4 + 0,5$  M  $H_2SO_4 + 0,5$  mg CNT), enregistrés à  $v = 10$  mV/s, entre  $-0,2$  et  $0,9$  V/ECS, (a)  $5^{eme}$  cycle, (b) cyclage, (c)  $15^{eme}$  cycle.

#### IV.4.3. Évaluation électrochimique du revêtement composite sur la corrosion de XC70

##### IV.4.3.1. Courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel)

Les courbes de polarisation potentiodynamiques enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV/s, correspondant aux aciers doux (MD) revêtus ou non par le matériau composite, analysés dans une solution de NaCl 3.5 % sont illustrées dans la figure (IV.9)



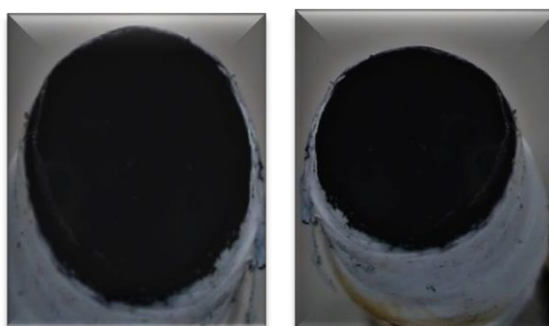
**Figure (IV.9) :** Tracé de Tafel de polarisation de (a) non revêtu et, (b) PAni, (c) PAni/CNT (0.5mg) acier.

Les différents paramètres électrochimiques du processus de corrosion de l'acier doux, avec et sans revêtement tels que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) sont énumérés dans le tableau (IV.2)

**Tableau (IV.2) :** Courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) de l'acier doux modifié par un matériau composite (PAni+CNT),

	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/decade)	$\beta_c$ (mV/decade)	$v_{\text{corr}}$ (mm /ans)
<b>MD</b>	-631	0.095	49	155	1.10
<b>MD/PAni</b>	-629	0.042	60	113	0.49
<b>MD/PAni+CN T(0.5mg)</b>	-42.7	0.024	264.5	114.7	0.29

Comme on peut le constater dans le tableau (IV.2) l'ajout de nanotubes de carbones à la PAni, utilisé comme revêtements anti-corrosion de l'acier XC70 fait diminuer la vitesse de corrosion de ce dernier, comparé à l'acier non revêtu et l'acier revêtu avec la polyaniline qui a un effet anti corrosif également. Cependant, les nanotubes ont un effet significatif, cela peut être dû à la structure des nanotubes qui sont disposés les uns au-dessus des autres, qui peuvent être considérés comme plusieurs résistances connectées les unes aux autres dans un état parallèle, agissant comme une barrière physique et en plus de remplissage des pores du film de PAni déposé sur la surface de l'acier[21,22]. Il est clair que l'ajout de la teneur en CNT (0.5mg) (figure IV.10) pour la préparation des films composites semble avoir la plus grande protection contre la corrosion de l'acier XC70 dans la solution de NaCl.

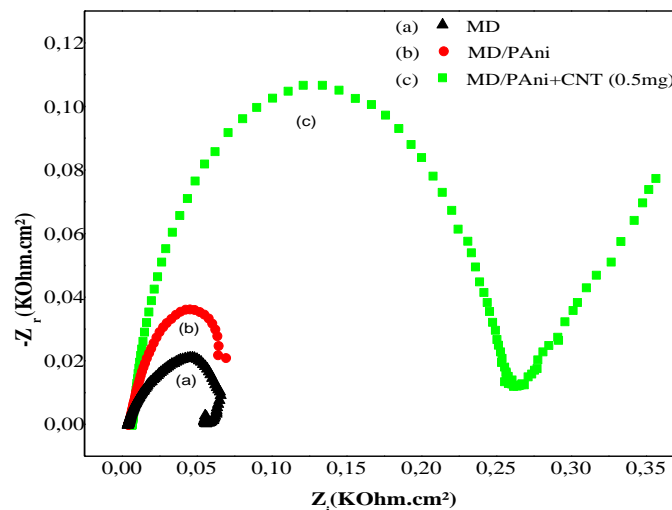


**Figure (IV.10) :** Image du film composite de PAni/CNT (0.5mg) déposé sur ITO après 4 mois

#### **IV.4.3.2. Spectroscopie d'impédance**

La figure (IV.11) présente les spectres d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist du système acier non revêtu, acier revêtu par le PAni et acier revêtu de composite

PAni+CNT (0.5 mg) immergés dans un milieu NaCl à 3,5 % entre 100 kHz et 10 mHz. Les diagrammes nyquist ont été tracés au potentiel d'abandon ( $E_{ab}$ ) après 30 min de temps d'immersion pour permettre d'atteindre un équilibre acceptable. Tous les diagrammes de Nyquist montrent un demi-cercle. Le demi-cercle le plus important est celui obtenu dans le cas de l'échantillon composite (PAni+CNT) montrant la valeur de diamètre la plus élevée de 251  $\Omega$ . L'acier doux revêtu de PAni présente un diamètre de demi-cercle de l'ordre de 72  $\Omega$ . Alors que le demi-cercle de l'acier doux nu présente un diamètre de seulement 35  $\Omega$ . Cela indique la capacité de protection supérieure du revêtement (PAni+CNT) à celle des revêtements PAni seule.

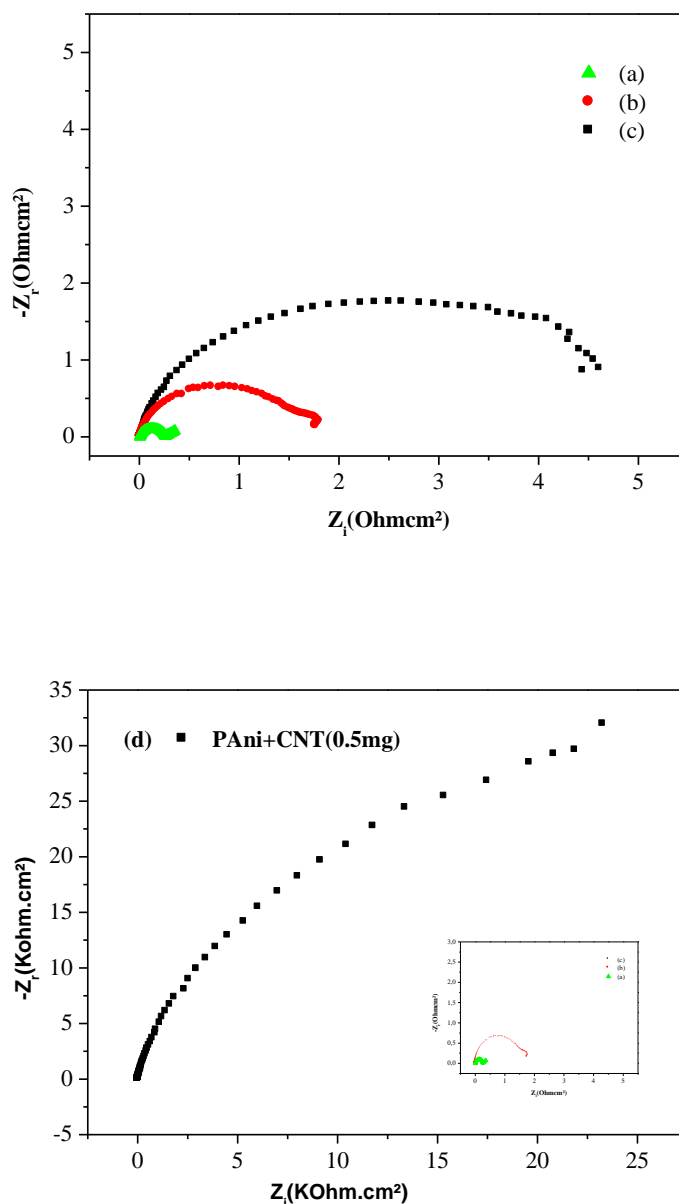


**Figure (IV.11) :** de Nyquist relatifs au (a) Acier doux (XC70) (MD), (b) XC70/PAni, (c) XC70/PAni+CNT(0.5mg), immergé dans NaCl 3.5% sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, obtenus au potentiel  $E_{ab}$ , avec une perturbation de 10 mV

#### IV.4.3.3. Effet de temps d'immersion

Nous avons testé la stabilité de revêtement du matériau composite en fonction du temps (30 min, 10 jours, 20 jours et 4 mois) et ceci par immersion de l'électrode revêtue par le film composite (PAni+CNT) dans une solution agressive de NaCl 3,5%. Et à chaque fois, on trace le diagramme d'impédance après avoir lavé l'électrode à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer l'électrolyte supplémentaire, le monomère en excès, puis séchés. Les diagrammes d'impédances obtenus sont superposés dans la figure (IV.12). D'après ces courbes le diamètre de l'arc du cercle augmente en fonction de temps. Le rôle protecteur du film

composite (PAni+CNT) agit comme une barrière active, ce qui rend difficile la diffusion des espèces en solution corrosive sur la surface de métal[23]. Le mécanisme de protection peut également être attribué à l'effet de passivation, qui s'est produit par mécanisme de Wessling via la formation du film protecteur  $Fe_2O_3$  sur la surface de l'acier[24–27]



**Figure (IV.12) :** Diagrammes de Nyquist relatifs au (a) MD/Pani+CNT immergé dans NaCl 3.5% pendant 30 min, (b) MD/Pani+CNT pendant 10 jours (c) MD/Pani+CNT pendant 20 jours, (d) pendant 4 mois sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, obtenus avec une perturbation de 10 mV



**Tableau (IV.3) :** Paramètres de l'impédance électrochimique de l'acier XC70 dans NaCl 3,5 % à différents temps d'immersion

MD/PAni+CNT	$R_s$ (k $\Omega$ /cm)	$R_{tc}$ (K $\Omega$ /cm)	C (mF/cm)
<b>30 min</b>	0,006	0,25	39,88
<b>10 jours</b>	0,003	1,64	48,31
<b>20 jours</b>	0,007	4,12	68,69
<b>4 mois</b>	0,008	79,15	35,78

D'après les paramètres de l'impédance électrochimique, on peut montrer que  $R_{tc}$  de composite (PAni+CNT) est passé de 0.25 K $\Omega$  cm<sup>2</sup> dans les 30 min d'immersion à 1.64 K $\Omega$  cm<sup>2</sup> ( $\approx$ 6 fois) dans 10 jours à 4.12 K $\Omega$  cm<sup>2</sup> ( $\approx$ 16 fois) dans 20 jours et à 79.15 K $\Omega$  cm<sup>2</sup> ( $\approx$ 316 fois), ce qui signifie que les charges rencontrent des obstacles sur la surface métallique en raison de la formation peut être de la couche passive de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[28,29] ou à la bonne adhérence du film composite et sons effet barrière contre la corrosion du métal.

## CONCLUSION

-Les films nanocomposites à base de (polyaniline+CNT) ont été électropolymérisés in situ avec succès par voltampérométrie cyclique en tant que revêtement protecteur contre la corrosion de sur l'acier doux XC70.

-Le film nanocomposite (PAni+CNT) fortement adhérent et moins poreux a été obtenu.

-Des études de performance de corrosion dans un électrolyte à 3,5 % de NaCl par EIS et des tests de polarisation potentiodynamique ont montré que le revêtement (PAni+CNT) réduit considérablement le taux de corrosion et plus résistant à la corrosion que le PAni seul.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2007.
- [2] J. Chen, B. Liu, X. Gao, D. Xu, A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *RSC Advances*. 8 (2018) 28048–28085.
- [3] W. Khan, R. Sharma, P. Saini, Carbon nanotube-based polymer composites: synthesis, properties and applications, *Carbon Nanotubes-Current Progress of Their Polymer Composites*. (2016).
- [4] A. Eftekhari, L. Li, Y. Yang, Polyaniline supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 347 (2017) 86–107.
- [5] M. Mrad, L. Dhouibi, E. Triki, Dependence of the corrosion performance of polyaniline films applied on stainless steel on the nature of electropolymerisation solution, *Synthetic Metals*. 159 (2009) 1903–1909.
- [6] P. Humpolicek, V. Kasparkova, P. Saha, J. Stejskal, Biocompatibility of polyaniline, *Synthetic Metals*. 162 (2012) 722–727.
- [7] M. Ates, A review on conducting polymer coatings for corrosion protection, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 30 (2016) 1510–1536.
- [8] P.P. Deshpande, N.G. Jadhav, V.J. Gelling, D. Sazou, Conducting polymers for corrosion protection: a review, *Journal of Coatings Technology and Research*. 11 (2014) 473–494.
- [9] R.M. Torresi, S. de Souza, J.E.P. da Silva, S.I.C. de Torresi, Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2213–2218.
- [10] T. Ohtsuka, Corrosion protection of steels by conducting polymer coating, *International Journal of Corrosion*. 2012 (2012).
- [11] W. Li, Electrodeposition of PANI/MWCNT coatings on stainless steel and their corrosion protection performances, *Int J Electrochem Sci*. 13 (2018) 1367–1375.
- [12] G. Qiu, A. Zhu, C. Zhang, Hierarchically structured carbon nanotube–polyaniline nanobrushes for corrosion protection over a wide pH range, *RSC Advances*. 7 (2017) 35330–35339.
- [13] W.-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 82 (1986) 2385–2400.
- [14] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*. 34 (2009) 783–810.
- [15] B.K. Kaushik, M.K. Majumder, Carbon nanotube: Properties and applications, in: *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects*, Springer, 2015: pp. 17–37.

- [16] J. Zhang, A. Zhu, Study on the synthesis of PANI/CNT nanocomposite and its anticorrosion mechanism in waterborne coatings, *Progress in Organic Coatings*. 159 (2021) 106447. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106447>.
- [17] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 223 (1987) 25–50.
- [18] X. He, G. Shi, Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole–TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite film, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 115 (2006) 488–493.
- [19] M. Alishahi, S.M. Monirvaghefi, A. Saatchi, S.M. Hosseini, The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni–P–CNT composite coating, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 2439–2446.
- [20] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, *Applied Physics Letters*. 83 (2003) 2928–2930.
- [21] A.G. Al-Gamal, A.A. Farag, E.M. Elnaggar, K.I. Kabel, Comparative impact of doping nano-conducting polymer with carbon and carbon oxide composites in alkyd binder as anti-corrosive coatings, *Composite Interfaces*. 25 (2018) 959–980.
- [22] A.A. Farag, K.I. Kabel, E.M. Elnaggar, A.G. Al-Gamal, Influence of polyaniline/multiwalled carbon nanotube composites on alkyd coatings against the corrosion of carbon steel alloy, *Corrosion Reviews*. 35 (2017) 85–94.
- [23] G. Gupta, N. Birbilis, A.B. Cook, A.S. Khanna, Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3, *Corrosion Science*. 67 (2013) 256–267.
- [24] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, H.R. Faridi, Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating, *Progress in Organic Coatings*. 64 (2009) 361–364.
- [25] P. Fu, H. Li, J. Sun, Z. Yi, G. Wang, Corrosive inhibition behavior of well-dispersible aniline/p-phenylenediamine copolymers, *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013) 589–595.
- [26] B. Wessling, J. Posdorfer, Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2139–2147.
- [27] B. Wessling, From conductive polymers to organic metals, *Chemical Innovation*. 31 (2001) 34–40.
- [28] B. Wessling, From conductive polymers to organic metals, *Chemical Innovation*. 31 (2001) 34–40.
- [29] S. Sathiyarayanan, V. Karpakam, K. Kamaraj, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron, *Surface and Coatings Technology*. 204 (2010) 1426–1431.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'étude voltampérométrique montre deux ou trois pics anodiques selon la nature du substrat (ITO, XC70), lors du balayage de potentiel positif qui se transforment en une seule vague très large après un long cyclage et lors du balayage retour deux pics cathodiques, qui sont caractéristiques respectivement, de l'oxydation et la réduction du film de polymère formé. L'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction augmentent au cours du cyclage, ceci est accompagné d'un léger déplacement des potentiels. Cette augmentation des courants des pics indique qu'un film de polymère ou de matériau composite est entrain de se faire sur la surface de l'électrode.

Les matériaux composites (PAni+CdTe) ont été préparés par électro-oxydation de l'aniline en présence de particules de CdTe. Les films ont été synthétisés sur une électrode ITO, ou acier doux (XC70). Le matériau composite (PAni+CdTe) a été électrodéposé avec succès sur l'électrode et analysé par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), dans un milieu acide sulfurique. L'effet de la concentration de CdTe, l'analyse des propriétés électrochimiques de ce composite, ainsi que son application dans la lutte contre la corrosion ont aussi été étudiés.

Les voltampérogrammes cycliques relatifs à la polyaniline non et modifiée par incorporation de CdTe montrent en générale des allures similaires qui sont caractérisées par la présence de trois couples redox. Le seul changement observé résulte dans la diminution de l'intensité des courants affichées dans les voltampérogrammes correspondants et plus précisément lorsque la quantité ajoutée de CdTe est égale à  $10^{-6}$  M. Les positions des pics d'oxydation se déplacent vers le potentiel anodique quelles que soient la concentration du semiconducteur. La présence de particules CdTe, déplace les potentiels des pics redox vers les valeurs plus positives et fait diminuer leurs courants, ce qui indique que les propriétés électrochimiques du matériau déposé sur l'électrode ont été modifiées.

Les diagrammes de Nyquist ont montré un arc de cercles vers les hautes valeurs de fréquences, suivie par une droite vers les basses fréquences ; qui sont respectivement caractéristique d'un transfert de charge et d'un phénomène de diffusion. La spectroscopie d'impédance réalisée sur les électrodes modifiées ITO/(PAni+CdTe) a montré que l'incorporation de CdTe fait augmenter le diamètre de l'arc du cercle suggérant une augmentation de la résistance

et de la capacité par rapport au film de polymère seul, attestant par ce fait qu'une modification des propriétés électrochimiques du matériau électrodéposé a eu lieu.

Une différence dans les propriétés et la structure du film formé en absence et en présence de (CdTe) est aussi montrée par les méthodes d'analyse spectrométrique. En effet, la morphologie des dépôts du film composite (PAni+CdTe) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude montre que la morphologie de ce dernier a été modifiée par incorporation de CdTe par rapport à celle de la polyaniline seule. L'analyse de diffraction des rayons X a révélé la présence des nanoparticules de CdTe dans le film du matériau composite,

L'efficacité des revêtements dans la protection contre la corrosion a été testée par polarisation potentiodynamique. Les résultats ont révélé que l'utilisation de la PAni, pigmenté par les particules de CdTe contribue à la formation d'une couche de composite, qui elle, par conséquent déplace le potentiel de corrosion du substrat métallique vers des valeurs inférieures et fait diminuer la vitesse de corrosion. Ainsi, l'analyse montre que l'incorporation des particules de CdTe dans le film de PAni fait augmenter les performances anticorrosion du substrat, ce qui explique que le revêtement de XC70 par le matériau composite (PAni+CdTe) électrodéposé sur la surface, protège mieux le substrat contre la corrosion en milieu NaCl à 3.5%.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration de films composites (polyaniline+CNT). En effet, les nanotubes de carbones ont été ajoutés au milieu électrolytique contenant de l'aniline dans le but d'élaborer des films composites (PAni+CNT) par électropolymérisation. Les films ont été déposés sur électrode ITO et sur l'acier doux XC70 avec succès par voltampérométrie cyclique ; deux ou trois couples redox, bien définis à des potentiels pratiquement très proches ont été observés. La comparaison des voltampérogrammes relatifs aux films obtenus en présence de CNT avec ceux obtenus en absence de ce dernier montre une diminution des courants des pics d'oxydation et de réduction

La réponse électrochimique de l'électrode modifiée ITO/(PAni+CNT) lors de l'analyse voltampérométrique en absence du monomère montre le même comportement électrochimique dans l'électrolyte que celui obtenu en sa présence.

Les diagrammes de Nyquist relatifs au matériau composite ITO/(PAni+CNT) ont montré un arc de cercles vers les hautes valeurs de fréquences, suivie par une droite vers les basses fréquences ; qui sont respectivement caractéristique d'un transfert de charge et d'un phénomène de diffusion. L'analyse des films montre que l'incorporation de CNT fait augmenter le diamètre

de l'arc du cercle suggérant l'augmentation de la résistance et de la capacité par rapport au film de polymère seul.

Une différence dans les propriétés et la structure du film formé en absence et en présence de (CNT) est aussi montrée par d'autres méthodes d'analyse spectrométrique. La morphologie des dépôts du film composite (PAni+CNT) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude montre que matériau composite (PAni+CNT) est fortement adhérent et moins poreux. L'analyse EDX a révélé l'incorporation de CNT dans le film du matériau composite,

L'efficacité des revêtements dans la protection contre la corrosion a été testée par polarisation potentiodynamique. L'utilisation de la PAni et les nanotubes de carbone sous forme de composite a donc considérablement augmenté les performances anticorrosion du substrat. Aussi, il a été trouvé que les revêtements XC70/(PAni+CNT) obtenus par polymérisation électrochimique donnent une grande résistance à la corrosion, elle est nettement supérieure à celle de l'acier doux en milieu NaCl à 3.5%.

Ainsi, des études de performance de corrosion dans un électrolyte à 3,5 % de NaCl par EIS et des tests de polarisation potentiodynamique ont montré que le revêtement PAni+(CdTe ou CNT) réduit considérablement le taux de corrosion.

## Name and formula

Reference code: 01-080-0088  
ICSD name: Cadmium Telluride  
Empirical formula: CdTe  
Chemical formula: CdTe

## Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P3121  
Space group number: 152

a (Å): 4,3380  
b (Å): 4,3380  
c (Å): 10,2730  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,14  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 167,42  
Z: 3,00

RIR: 13,39

## Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at high or low pressure  
Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
ICSD Pattern  
Quality: Calculated (C)

## Comments

ICSD collection code: 067862  
Test from ICSD: No R value given.  
At least one TF missing.

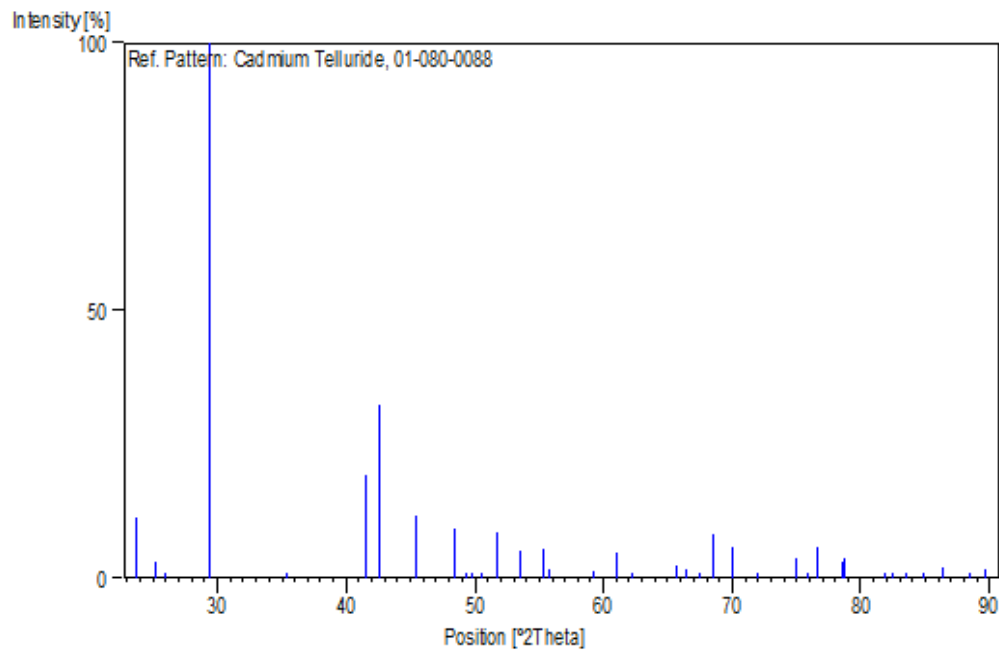
## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: McMahon, M.I., Nelmes, R.J., Wright, N.G., Allan, D.R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **48**, 16246, (1993)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,75682	23,664	11,3
2	1	0	1	3,52829	25,221	2,9
3	0	0	3	3,42433	26,000	0,1
4	1	0	2	3,03232	29,432	100,0
5	0	1	3	2,53077	35,441	0,5
6	1	1	0	2,16900	41,604	19,4
7	0	1	4	2,12018	42,608	32,5
8	1	1	2	1,99815	45,350	11,5
9	2	0	0	1,87841	48,420	9,3
10	2	0	1	1,84777	49,276	0,7
11	1	1	3	1,83235	49,718	0,8
12	0	1	5	1,80263	50,595	0,3
13	0	2	2	1,76415	51,780	8,7
14	0	0	6	1,71217	53,474	5,1
15	1	1	4	1,65710	55,401	5,6
16	2	0	3	1,64690	55,774	1,5
17	1	0	6	1,55799	59,263	1,2
18	2	0	4	1,51616	61,069	4,7
19	1	1	5	1,49163	62,184	0,4
20	2	1	0	1,41994	65,706	2,4
21	1	2	1	1,40657	66,411	1,7
22	0	2	5	1,38635	67,508	0,2
23	1	2	2	1,36861	68,504	8,3
24	1	1	6	1,34391	69,944	5,8
25	1	2	3	1,31165	71,928	0,2
26	0	2	6	1,26538	74,998	3,6
27	3	0	0	1,25227	75,922	0,5
28	2	1	4	1,24266	76,615	5,7
29	3	0	2	1,21664	78,564	3,0
30	1	0	8	1,21510	78,683	3,9
31	3	0	3	1,17610	81,833	0,6
32	2	1	5	1,16812	82,514	0,8
33	2	0	7	1,15646	83,531	0,1
34	0	0	9	1,14144	84,885	0,1
35	0	3	4	1,12560	86,368	1,9
36	1	1	8	1,10499	88,391	1,0
37	2	1	6	1,09298	89,622	1,6

## Stick Pattern





## Name and formula

Reference code: 01-089-4599  
ICSD name: Indium Tin Oxide  
Empirical formula:  $\text{In}_{4.08}\text{O}_{12}\text{Sn}_{2.92}$   
Chemical formula:  $\text{In}(\text{In}_{3.08}\text{Sn}_{2.92})\text{O}_{12}$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R-3  
Space group number: 148

a (Å): 9,4604  
b (Å): 9,4604  
c (Å): 8,8584  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,30  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 686,60  
Z: 3,00

RIR: 10,00

## Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Corrosion  
ICSD Pattern  
Quality: Calculated (C)

## Comments

ICSD collection code: 050850

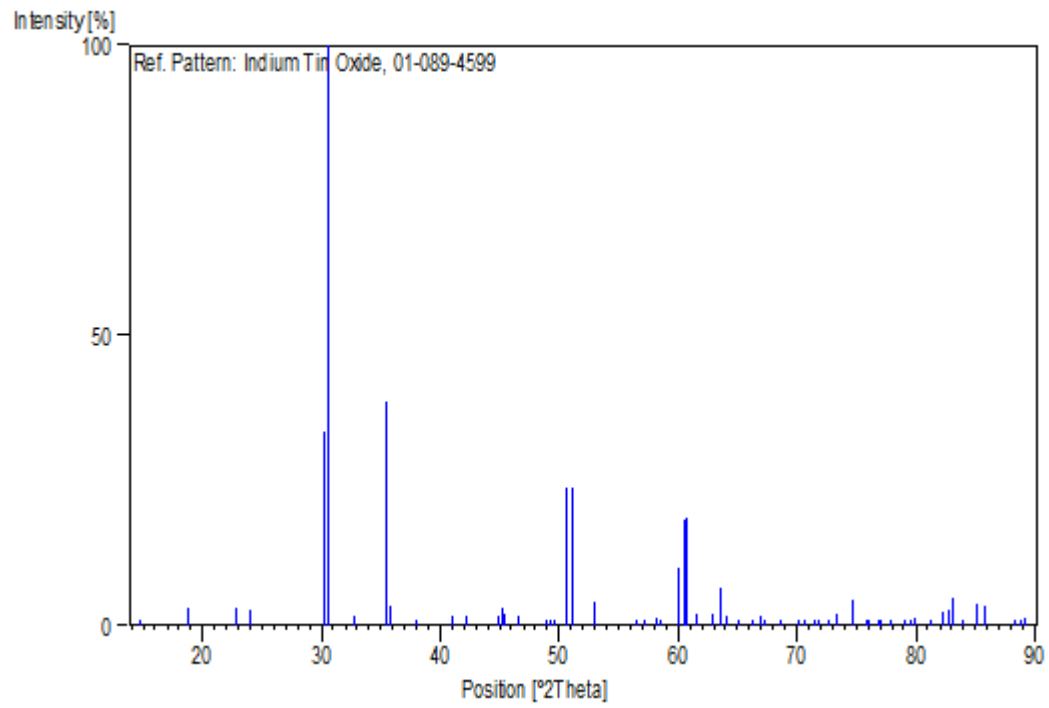
## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J., Roisnel, T., *J. Solid State Chem.*, **135**, 140, (1998)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	6,01480	14,716	0,1
2	1	1	0	4,73020	18,744	3,2
3	0	1	2	3,89628	22,805	3,0
4	0	2	1	3,71816	23,913	2,6
5	0	0	3	2,95280	30,244	33,5
6	1	2	-1	2,92318	30,557	100,0
7	3	0	0	2,73098	32,766	1,5
8	2	1	-2	2,53789	35,338	38,6
9	1	1	-3	2,50482	35,821	3,4
10	2	2	0	2,36510	38,015	0,7
11	3	1	-1	2,20105	40,971	1,5
12	1	0	4	2,13787	42,239	1,7
13	1	3	-2	2,02177	44,792	1,7
14	3	0	3	2,00493	45,189	3,0
15	4	0	1	1,99559	45,412	2,1
16	0	2	4	1,94814	46,582	1,7
17	0	4	2	1,85908	48,956	0,2
18	2	2	-3	1,84596	49,327	0,3
19	2	3	-1	1,83866	49,536	1,0
20	1	2	-4	1,80135	50,634	23,6
21	1	4	0	1,78785	51,043	23,9
22	3	2	-2	1,73024	52,872	4,0
23	2	0	5	1,62612	56,550	0,2
24	0	5	1	1,61126	57,119	0,3
25	3	1	-4	1,58597	58,116	1,4
26	3	3	0	1,57673	58,490	0,7
27	2	1	-5	1,53778	60,121	10,0
28	1	4	-3	1,52936	60,487	18,2
29	4	2	-1	1,52520	60,669	18,4
30	4	0	4	1,50370	61,630	2,0
31	0	0	6	1,47640	62,898	1,9
32	2	4	-2	1,46159	63,610	6,6
33	1	5	-1	1,45161	64,099	1,7
34	2	3	-4	1,43303	65,032	0,3
35	1	1	-6	1,40935	66,263	0,8
36	1	3	-5	1,39645	66,955	1,5
37	3	3	3	1,39086	67,260	0,7
38	6	0	0	1,36549	68,682	0,1
39	0	4	5	1,33996	70,181	0,2
40	4	3	1	1,33161	70,686	0,1
41	0	5	4	1,31723	71,576	0,7
42	2	5	0	1,31192	71,911	0,5
43	3	0	6	1,29876	72,755	0,6
44	3	2	-5	1,28923	73,380	1,9
45	4	2	-4	1,26895	74,751	4,5
46	2	2	-6	1,25241	75,912	0,1
47	1	0	7	1,25065	76,038	0,1
48	0	6	3	1,23939	76,854	0,6
49	1	6	1	1,23717	77,017	0,6
50	1	5	-4	1,22561	77,880	0,8
51	0	2	7	1,20911	79,149	0,5
52	6	1	2	1,20249	79,671	0,5
53	2	5	-3	1,19891	79,957	1,3
54	4	4	0	1,18255	81,293	0,6
55	1	2	-7	1,17144	82,229	2,4
56	2	4	-5	1,16585	82,710	2,8
57	7	0	1	1,16034	83,189	4,8
58	3	4	-4	1,15079	84,036	0,2
59	1	4	-6	1,13841	85,164	3,8
60	0	7	2	1,13158	85,801	3,5
61	3	1	-7	1,10559	88,331	0,6
62	2	6	2	1,10053	88,844	0,1
63	4	4	3	1,09779	89,124	1,3

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code: 01-089-4598  
ICSD name: Indium Tin Oxide  
Empirical formula:  $\text{In}_{1.88}\text{O}_3\text{Sn}_{0.12}$   
Chemical formula:  $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Ia-3  
Space group number: 206  
  
a (Å): 10,1309  
b (Å): 10,1309  
c (Å): 10,1309  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,11  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1039,79  
Z: 16,00  
  
RIR: 13,02

## Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Corrosion  
ICSD Pattern  
Quality: Calculated (C)

## Comments

ICSD collection code: 050849

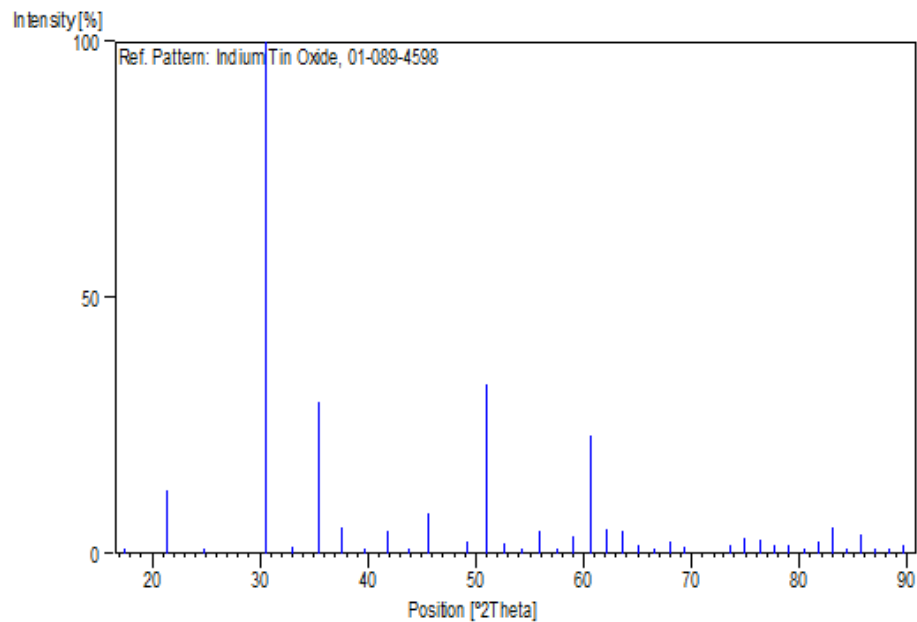
## References

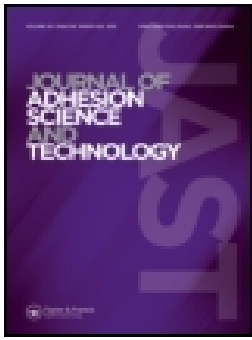
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J., Roisnel, T., *J. Solid State Chem.*, **135**, 140, (1998)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	5,06545	17,494	0,3
2	2	1	1	4,13592	21,468	12,3
3	2	2	0	3,58181	24,838	0,1
4	2	2	2	2,92454	30,543	100,0
5	1	2	3	2,70760	33,057	1,3
6	4	0	0	2,53273	35,413	29,6
7	4	1	1	2,38788	37,639	5,1
8	4	2	0	2,26534	39,758	1,1
9	3	3	2	2,15992	41,787	4,3
10	4	2	2	2,06796	43,739	0,9
11	1	3	4	1,98683	45,623	7,9
12	1	2	5	1,84964	49,223	2,3
13	4	4	0	1,79091	50,950	33,1
14	4	3	3	1,73744	52,636	2,0
15	6	0	0	1,68848	54,286	0,4
16	6	1	1	1,64345	55,901	4,4
17	0	2	6	1,60184	57,486	1,0
18	5	4	1	1,56323	59,045	3,5
19	6	2	2	1,52729	60,577	23,0
20	1	3	6	1,49372	62,087	4,7
21	4	4	4	1,46227	63,577	4,3
22	5	4	3	1,43273	65,047	1,7
23	0	4	6	1,40490	66,500	1,1
24	6	3	3	1,37864	67,937	2,4
25	6	4	2	1,35380	69,360	1,3
26	1	5	6	1,28663	73,553	1,8
27	8	0	0	1,26636	74,930	2,9
28	8	1	1	1,24703	76,298	2,7
29	8	2	0	1,22855	77,658	1,6
30	6	5	3	1,21087	79,011	1,6
31	8	2	2	1,19394	80,358	1,0
32	8	3	1	1,17769	81,699	2,4
33	6	6	2	1,16209	83,036	5,1
34	2	5	7	1,14710	84,369	0,1
35	0	4	8	1,13267	85,699	3,7
36	8	3	3	1,11877	87,027	0,7
37	2	4	8	1,10537	88,353	0,8
38	6	5	5	1,09244	89,678	1,7

## Stick Pattern





## Composites of polyaniline/CdTe for corrosion protection of mild steel XC 70 in a 3.5% NaCl solution

Lila Mekhiche, Naima Maouche, Belkacem Nessark, Linda Toukal & Hassan Ayadi

To cite this article: Lila Mekhiche, Naima Maouche, Belkacem Nessark, Linda Toukal & Hassan Ayadi (2021): Composites of polyaniline/CdTe for corrosion protection of mild steel XC 70 in a 3.5% NaCl solution, Journal of Adhesion Science and Technology, DOI: [10.1080/01694243.2021.1899508](https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1899508)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1899508>



Published online: 26 Mar 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 39



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



## Composites of polyaniline/CdTe for corrosion protection of mild steel XC 70 in a 3.5% NaCl solution

Lila Mekhiche<sup>a</sup>, Naima Maouche<sup>a</sup>, Belkacem Nessark<sup>a</sup>, Linda Toukal<sup>a</sup> and Hassan Ayadi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de l'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algeria; <sup>b</sup>Université 20 Août 1955 de Skikda, Skikda, Algeria

### ABSTRACT

In this work a novel composite of polyaniline and cadmium telluride was electrochemically synthesized on transparent indium thin oxide plates from an aqueous disulfuric acid solution 0.5 M. The aqueous disulfuric acid solution contained LiClO<sub>4</sub> as a supporting electrolyte, aniline 0.01 M as a monomer and CdTe as a semiconductor doping agent. Extensive experimental characterization results have shown the superior anticorrosion properties of such a material. The authors provide a review of all experimental data. As well, they quantify the above mentioned anticorrosion properties when applied to a mild stainless steel (XC 70). The electrochemical properties of the composites were evaluated by cyclic voltamperometry and electrochemical impedance spectroscopy and confirmed the notably enhanced anticorrosive properties of the synthesized composite material: This improved anti-corrosion performance was correlated to the exhibited large resistance and the greater double layer capacitance compared to those seen in pure PAni coatings. Anticorrosion behavior of the composite Polyaniline/CdTe compared with pure polyaniline coating on mild steel is investigated in a 3.5% NaCl solution of pH 1.73, using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves (Tafel) methods. It was found that the pristine PAni film improved the corrosion protection efficiency of mild steel when it was used as only a film without any additives. However, the composite PAni/CdTe coating was shown to significantly improve the protection of mild steel against corrosion due to the efficient anticorrosive properties of this composite. This result indicates that the use of the novel PAni/CdTe composite is rather a promising approach for protecting mild steel substrate from corrosion and that it may be used in other fields of interest.

### ARTICLE HISTORY

Received 7 October 2020  
Revised 22 January 2021  
Accepted 28 February 2021

### KEYWORDS

Polyaniline; cadmium telluride; composite; XC70 mild steel; corrosion protection

## 1. Introduction

Polyaniline (PAni) is the most intensively investigated member in the family of organic conductive conjugated polymers because of its promising properties for a number of commercial applications such as: electrochromic display devices, rechargeable batteries, electrochemical capacitors, electrochemical sensors, and in corrosion protection [1–6].

The highly electrically conductive polyaniline (PAni) has the best environmental stability and is recognized as the only conducting polymer stable in the air at room temperature [7].

Further, Cadmium telluride (CdTe) is a crystalline semiconductor material of the family of binary alloys II–VI, comprising cadmium and tellurium. It has very advantageous properties as compared to the other semiconductor chalcogenides of cadmium, such as great mobility on a relative basis, and a simple controllability of its conductivity (n to p and p to n). Therefore, cadmium telluride may be used in semiconductor devices to include crystal diodes and transistors [8]. It is also widely established that cadmium telluride is photosensitive to many kinds of radiations, so that it may be used in photosensitive devices such as: photodiodes and as a thin layer in photovoltaic cells [9]. It can also be applied in the field of optoelectronics [10,11].

Recently, the composites of conducting polymers with inorganic materials, including new materials such as carbon nanoparticles and semiconductors conducting polymers layered with inorganic solid composites have been the subject of considerable research due to their improved mechanical properties, dimensional, and thermochemical stability, and electrical conductivity. They hold the promise of numerous potential applications and raise several scientific challenges.

Combining conducting polymers with these materials of interest and other compounds (e.g. metal oxides, metallic nanoparticles) with high surface area and mechanical stability, offers a plausibly workable choice [12–15]. The resulting composite materials are expected to display several synergistic properties between the polymer and the metal nanoparticles, making them potential candidates for new applications in several fields to include: catalysis [16,17], sensors [18–20], memory devices [21,22], batteries [23–25], and corrosion protection [26–28].

The problem of corrosion has taken a considerable importance, due to the increased use of metals and alloys in modern life [29]. Since corrosion results from the action of two partners, the metal or the alloy on one hand and the aggressive medium on the other, it is possible to combat these effects by acting on one of the partners. As for the environment, it is almost impossible to control and/or modify its nature. Hence; the addition of small amounts of corrosion inhibitors, seems to be the most effective mitigation approach [30]. The passive protection of metals against corrosion is achieved by metallic or organic coatings such as polymers [31]. They limit the flow of aggressive corroding elements by creating a physical barrier that prohibits contact between the metal and the corrosive elements. While most coatings are not perfectly effective, they considerably reduce the corrosion rate.

There are various recent reports on anti corrosion coatings based on PAni and more particularly on the improvement of PAni coatings performance for the protection of



steel in such environments using nano/particles as reinforcement additive as: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, graphene and carbon nanotubes.etc.

Abdel-Gaber et al. [32] reported the electropolymerisation of polyaniline on stainless steel in sodium hydroxide solutions. The PANi coating was electrochemical synthesized from aqueous solutions using different electrolytes (acetic acid, oxalic acid, hydrochloric acid and sulfuric acid). It was found that PANi coating provided protection against corrosion of stainless steel in aqueous corrosive solutions and the best protection efficiency was obtained when prepared in acetic acid solution.

On the other hand, W.F. Huang [33] reported a study on PANi-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating on steel fabricated by a surfactant free nano-precipitation method. The work was focused on the effect of the size of TiO<sub>2</sub> (25 and 100 nm) on the hydrophobicity of the composite coating. The developed coating exhibited superior and advantageous anticorrosion performance among the samples with epoxy coating and unfilled PANi coating in the corrosion tests.

In the same subject, Aslam et al. [28] developed a composite of terpolymer (TP) comprising of aniline (Ani), toluidine (Td) and aminobenzoic acid (Ac), and its nanocomposite (NCs) with TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) for application as nanocomposite coatings for low carbon steel corrosion (LCS) in 3.5% NaCl solution. The nanocomposites were prepared through *in situ* chemical oxidative polymerization exploiting an oxidant (ammonium persulphate) and external dopant (hydrochloric acid). It was found that, TP-TiO<sub>2</sub>-NCs coating provides better anticorrosion performance than individual homopolymer NCs and pure TP coatings.

Similarly, Syed Khasim et al. [34] explored the anticorrosion behavior of reinforced epoxy (EP) polymer nanocomposite consists of polyaniline (PANi)-tin oxide (SnO<sub>2</sub>) doped with camphor sulfonic acid (CSA). PANi-SnO<sub>2</sub> nanocomposites doped with CSA were prepared by *in situ* chemical oxidative polymerization of aniline in the presence of SnO<sub>2</sub> nanoparticles in acidic medium using ammonium peroxy-disulfate as an oxidant. The composite was used for protecting A-36 steel against harsh environments. The EP: PANi: SnO<sub>2</sub> composite coatings demonstrate an excellent corrosion inhibition efficiency of 98% in comparison to neat epoxy (43%).

Moreover, Yiyi Li et al. [35] investigated the synthesis polyaniline-modified graphene (An/G) nanocomposite by expanded graphite (EG) and aniline (An) *via in situ* polymerization used as the coating on the steel which exhibited superior anti-corrosion effect. The protective mechanism of graphene and PANi was also discussed.

Chuanb Hu et al. [36] presented a comparative study on the anticorrosion properties of poly(*N*-methylaniline) (PNMA) coating, as well as PNMA-ZnO and PNMA/SiC-ZnO bilayer coatings. The polymeric materials (PNMA and PNMA/SiC composite) were synthesized by emulsion polymerization method. The anticorrosion properties of all the coatings were evaluated by electrochemical corrosion of the carbon steel substrate in 3.5% NaCl solution. The results demonstrated that the formed PNMA/SiC-ZnO bilayer coatings possessed a strong adsorption ability and wide coverage area to the carbon steel substrate and had excellent corrosion protection ability than PNMA monolayer and PNMA-ZnO bilayer coatings, with a corrosion rate of 0.004 mm/year and the protection efficiency was up to 97.43%.

Yanhua Lei et al. [37] investigated the polymerization and corrosion protection behavior of PANi/epoxy coatings and PANi/CeO<sub>2</sub>/epoxy coatings containing various contents of CeO<sub>2</sub> NPs (0.5%, 1%, and 2%) on the carbon steel in the 3.5 wt% NaCl. It was revealed that the PANi/CeO<sub>2</sub>/epoxy-1 exhibited the best enhanced protection and, the hybrid PANi/CeO<sub>2</sub> NPs are considered as the best route to enhance the protection performance of the epoxy coatings on carbon steel.

On the other hand, Wei Li [38] proposed an electrodeposition strategy for the electrochemical synthesis of the PANi/c-MWCNTs (Multi Walled Carbon Nanotubes) on the surface of mild steel, and their corrosion behaviors in 0.5 M HCl. It was found that these nanocomposite coatings provided effective protection for mild steel against corrosion, despite the relatively high corrosiveness of the medium (acidic solution) concentration and for all immersion times.

To the best of our knowledge, there is no recent report is dealt with the preparation of composites coatings by combining CdTe and conducting polymers. Based on the excellent semiconductor nature of CdTe, it is possible to use it as dopant with polyaniline. Therefore, the objective of this investigation is to study the electrochemical properties and anticorrosion performances of polyaniline/CdTe composite material coating deposited onto mild steel XC70 in a NaCl medium.

In fact, the aim of this work is to electrochemically prepare a new composite material that are based on polyaniline and CdTe particles in one simple step process with strong adhesion, time-saving, low and effective concentration of the additive (10<sup>-6</sup>M), and corrosion resistance on the mild steel substrate.

First, the PANi and PANi/CdTe were electrosynthesized on thin indium oxide (ITO) and characterized by cyclic voltamperometry, Impedance spectroscopy measurements and SEM.

The electrochemical results show that these materials exhibit new and highly promising electrical and electrochemical properties which indicate a highly promising applicability in corrosion protection.

Then, the anticorrosion properties of the obtained composite was applied on the mild steel surface and analyzed in detail.

## 2. Experimental section

### 2.1. Reagent and materials

Aniline (Ani) (99.5%), cadmium telluride (CdTe) and disulfide acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%) were obtained from Aldrich, lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>) of the Fluka brand. All the chemical reagents used in this work, were of laboratory grade used without further purification. Double distilled water was used throughout the experiments.

### 2.2. Preparation of polyaniline/indium tin oxide (ITO)

First, afresh aniline solution was prepared with 10<sup>-1</sup>M of aniline as a monomer. It was dissolved in 0.5 mol/l sulfuric acid aqueous solution and 10<sup>-1</sup> mol/l of lithium perchlorate with a measured pH value of 1.73. Then, in a second step, the mixture was ultrasonically stirred for 15 min to obtain a homogeneous solution. After that, the

electrodeposition of polyaniline (PAni) was carried out by the electropolymerization technique utilizing cyclic voltamperometry and using a three electrode system described later in this paper.

### 2.3. Polyaniline/CdTe composite material preparation

The preparation of the composite materials was similar to the synthesis method of PAni. Different amounts of CdTe were added into the aqueous solution containing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{LiClO}_4$  0.1 M and stirred for 15 min prior to the addition of  $10^{-1}$  M aniline. Then a small amount of CdTe was added to the solution while stirring continuously to achieve a homogeneous dispersion of CdTe particles. Please note that the same synthesis conditions as those of pure PAni were maintained for all composites with different contents of CdTe.

By way of cyclic voltamperometry, the electropolymerization of aniline was formed on the surface of indium tin oxide (ITO). The incorporation of CdTe particles in the polymer film was achieved *via* a slow stirring process to ensure the CdTe particles remained suspended and well dispersed. The obtained electrode was then cleaned with distilled water and air dried, and then transferred into a free electrolyte in order to proceed with its characterization.

### 2.4. Films characterization

Electrochemical measurements were performed with a computer controlled Voltalab modular electrochemical system (model PGZ 401) from Radiometer Analytical (Switzerland). This instrument was operated using the Voltmaster4 program which makes it possible to select the electrochemical technique, fix the desired parameters and to record the curves of Cyclic Voltamperometry (CV), Potentiodynamic Polarization  $I=f(E)$  and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

All electrochemical experiments were performed in a cell containing 20.0 ml of solution, using a

- A platinum plate as the auxiliary electrode,
- A saturated calomel electrode with KCl (SCE) as the reference electrode, and
- Transparent plates of indium tin oxide, SOLEMS, (resistivity of  $12 \Omega/\text{cm}^2$ , thickness of 1.1 mm, surface of  $1 \text{ cm}^2$ ), as the working electrode.

The cleaning process of the working electrode started with ultrasonically stirring the substrates in distilled water for 15 min, followed with a rinsing using acetone, which was then followed by another rinsing in distilled water. The working electrode was finally dried up in  $\text{N}_2$  gas flow.

For the corrosion performance, the working electrode was a mild steel XC70 (carbon steel) measuring 0.3 mm in radius with a composition (wt %) presented in Table 1.

The Mild steel electrode was polished using up to 1200 grade emery paper prior to each experiment and before electropolymerization; then rinsed with acetone, and finally cleaned with distilled water and dried up in  $\text{N}_2$  gas flow.

**Table 1.** Chemical composition of XC70 steel samples.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0.065	0.2451	0.685	0.002	0.001	0.042	0.005	0.026	0.042
Cu		Nb		Ti		V		Fe
0.010		0.067		0.019		0.014		97.77

Impedance spectroscopy measurements were performed in the frequency range of 100 kHz and 10 mHz (amplitude modulation of 5 mV) at open circuit potential ( $E_{ocp}$ ).

All experiments were done at room temperature and were repeated three times or more to ensure accuracy and repeatability.

The morphologies of PANi and PANi/CdTe were observed by scanning electron microscope (SEM) using JEOL Sam-700 1 F.

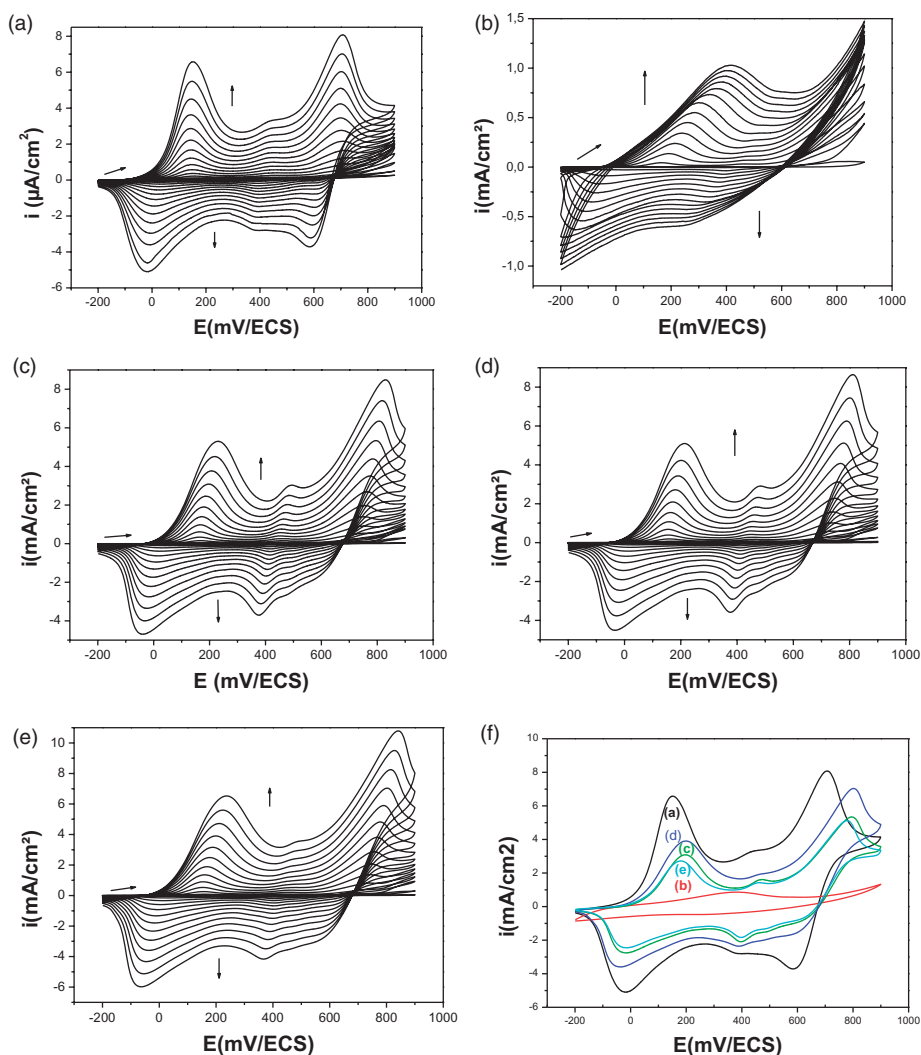
Density Functional Theory (DFT) was conducted using a 5.0.9W Gaussian program with 6-31 G (d, p) base to assess and interpret the quantum chemical parameters  $E_{HOMO}$  (energies of the highest occupied molecular orbit),  $E_{LUMO}$  (lowest unoccupied molecular orbit),  $\Delta E$  (energy space between  $E_{LUMO}$  and  $E_{HOMO}$ ) of the atoms of the non-protonated and protonated PANi/CdTe molecule.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Electrosynthesis of polyaniline and polyaniline/CdTe films by cyclic voltamperometry

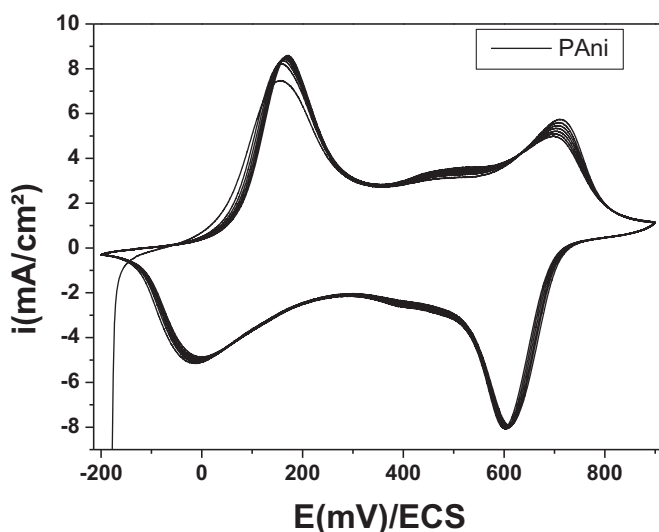
Figure 1(a) shows a cyclic voltamperometry recorded for the electropolymerization of aniline dissolved in  $H_2O/(H_2SO_4 0.5M + LiClO_4 0.1 M)$ , between  $-0.2 V$  to  $0.9 V/SCE$ . As shown, the voltamperogram (15 cycles) presents a three oxidation peaks at around 0.2, 0.5 V and 0.85 V/SCE corresponding to the known three oxidation states of polyaniline. Three corresponding reduction peaks were also observed at 0.6, 0.4,  $-0.05 V/SCE$ . The first couple ( $E_{ox} = 0.2 V$  and  $E_{red} = -0.05 V$ ) corresponds to the leucoemeraldine/emeraldine couple; the pair of the second redox peaks at potentials  $E_{Ox} = 0.85 V$  and  $E_{Red} = 0.6 V/(ECS)$  is attributed to the oxidation of the emeraldine into the pernigraniline form. The interpretation of the low intensity (between 0.50 V and 0.40 V) intermediate peaks couple remains controversial and several attributions interpretations have been proposed [39–41]. Also, the current intensity of the peaks increases regularly with cycling numbers, which indicates growth of the polymer film deposited on the electrode surface [42]. It is important to note that all electrodes were covered by a thin film of PANi from the first cycle due to the good reactivity of aniline and the corresponding polyaniline [43].

Next came the study of the variation of the electrochemical behavior of polyaniline by varying the concentration of CdTe (0 M,  $10^{-6}M$ ,  $10^{-5}M$ ,  $10^{-4}M$ , and  $10^{-3}M$ ) as a function of the cycling number. The corresponding voltammograms are shown in Figure 1(b–e). Further, in order to clearly illustrate the effect of CdTe added during the formation of polyaniline, the last cycle (15th) of each experiment was plotted, as shown in Figure 1(f). As can be seen, in general, all voltamperograms present the same form with 3 redox peaks, suggesting that the CdTe did not modify the overall structure of



**Figure 1.** Cyclic voltamperograms corresponding to electropolymerization of aniline in absence and presence of different contents of CdTe (0 (a),  $10^{-6}$  (b),  $10^{-5}$  (c),  $10^{-4}$  (d),  $10^{-3}$  M (e)) in  $\text{H}_2\text{O}/$  (Ani  $10^{-1}$  M,  $\text{LiClO}_4$  0.1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) solution, obtained with  $v = 10$  mV/s, between  $-0.2$  and  $0.9$  V/SCE.

PAni. The only change observed was in decrease of the current intensity displayed in the corresponding voltamperogram and more specifically when the added amount of CdTe was equal to  $10^{-6}$  M. In fact, there was no obvious correlation between the CdTe concentration and the peak current intensity. Moreover, and in the presence of CdTe particles, the oxidation peak positions shifted towards anodic potential irrespective of the concentrations. This potentially demonstrated that the presence of CdTe shifted the redox peak positions and their currents, which in turn, indicated that the electrochemical properties of the deposited material on the electrode had in fact changed.

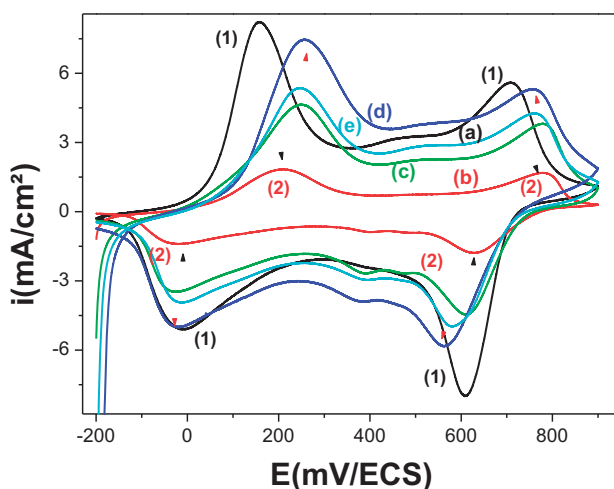


**Figure 2.** Repetitive cyclic voltamperograms relating to polyaniline/ITO, in  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4$  0.1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) solution, obtained at  $v = 10$  mV/s and between  $-0.2$  and  $0.9$  V/SCE.

### 3.2. Electrochemical characterization

The electrochemical behavior of the PANi and PANi/CdTe films was firstly characterized by CV. The recordings were carried out with a scan rate of 10 mV/s with the voltage potential ranging from  $-0.2$  V to 1 V in the same solution exempt of monomer. [Figure 2](#) shows the repetitive cycling (total of seven cycles) corresponding to the ITO electrode, modified by PANi film obtained through the support electrolyte. Noteworthy is that the cyclic voltamperograms revealed the same peaks and behavior observed during the growth of polyaniline; where two pairs of anodic and cathodic peaks can be clearly seen, corresponding to the leucoemeraldine/emeraldine and emeraldine/ pernigraniline redox transitions of PANi, respectively. This shows that the formed PANi films have similar electrochemical properties to those observed during the electropolymerization step described previously. However, contrary to what was observed for the monomer, there is no significant change: Just a slight reduction in overall current intensity of the oxidation and reduction peaks of the polymer film under continuous cycling. This suggests the PANi film is stable. This behavior was observed also in references [42–45].

In the presence of CdTe particles in the polymeric backbone, ([Figure 3](#)), the same behavior was observed following the same order of the addition of CdTe concentration in the formation of the composite film. As can be seen, the film doped with  $10^{-6}$  M of CdTe ([Figure 3\(b\)](#)) presents a lower current intensity and thus has the smaller electrical conductivity compared to all the other films. Additionally, the increase of the film capacitance was observed when the CdTe concentration was increased; and a displacement of the oxidation peaks towards anodic values was achieved ([Figure 3\(c–e\)](#)). These electrochemical features seem to be more related to diffusional processes rather than to a possible ease of electron transfer at the electrode surface. So, the changes of the morphology at the electrode interface by the incorporation of CdTe particles (as observed in SEM experiments); play an important role in the voltammetric behavior of the doped films.



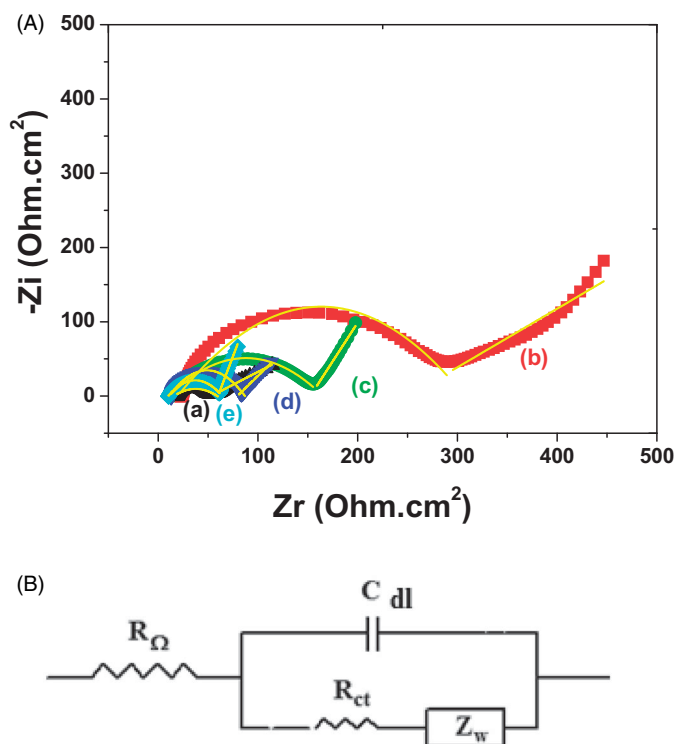
**Figure 3.** Cyclic voltamperometry behavior of the obtained films of PANi + CdTe (0 (a),  $10^{-6}$  (b)  $10^{-5}$  (c),  $10^{-4}$  (d),  $10^{-3}$  (e) M), in  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4 \text{ 0.1 M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.5 M})$  solution,  $\nu = 10 \text{ mV/s}$ .

### 3.3. Impedance spectroscopy measurements

Electrochemical impedance spectroscopy, as a powerful technique for the investigation of the electrochemical behavior of electrode surface coatings PANi and PANi/CdTe, has been also used to check the capacitive of the novel composite in a wide frequency range of 100 KHz–10 mHz at open circuit potential and the corresponding Nyquist plots are presented in Figure 4(A). The First observation that can be made from the impedance diagrams is that all the Nyquist plots consist of a semi-circle followed by a diffusion tail. The semi-circle appears in high frequency values corresponding to the charge transfer reaction at the electrolyte/electrode interface which is typical of impedance spectra of polymer film-coated metals in the asymmetric metal/film/electrolyte configuration [46,47]. This impedance semi-circle is attributable to the process at the polymer–electrolyte interface, which is usually expected to be the double layer capacitance in parallel with the ionic charge-transfer resistance ( $R_{ct}$ ), due to the ion exchange for charge compensation at the polymer–solution interface [48]. Towards the low frequencies values the curves show a sloped line with  $45^\circ$  degree, which is ascribed to the diffusion process in the electrode materials which is related to Warburg impedance behavior, attributable to the semi-infinite diffusion of protons at the polymer–electrolyte interface [46,47,49]. Additionally at very low frequencies, the diagram response is expected to deviate from  $45^\circ$  due to either purely capacitive behavior which is response to account for limiting charge saturation effects [50]. Other explanation of the deviation from the ideal vertical line is probably due to the irregular geometry of the surface of PANi [51] and the faradic pseudocapacitance of PANi [48].

Note also that the addition of CdTe does not affect the characteristics of the corresponding Nyquist diagram in general. The influence of CdTe addition appears in the charge transfer behavior, which changes with the concentration of CdTe. This behavior manifests itself in the straight line being closer to a vertical line when CdTe is added. This suggests that the composites have a higher resistance and a better capacitive behavior than pure PANi. According to [52,53] the diameters of the semicircles are





**Figure 4.** (A) Electrochemical impedance spectroscopy characterization of the obtained films: of PANi + CdTe (0 (a),  $10^{-6}$  (b)  $10^{-5}$  (c),  $10^{-4}$  (d),  $10^{-3}$  (e) M), in  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4 \text{ 0.1 M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.5 M})$  solution, frequency range: 100 kHz–10 mHz, amplitude: 5 mV, (B) electrical circuit equivalent.

related to the charge transfer resistance. The smaller the diameters of the semicircles, the smaller the charge transfer resistance and the higher the electrical conductivity. As can be seen in Figure 4(Aa), the semicircle diameter of pure PANi is much smaller than those of PANi/CdTe composites. The addition of CdTe increases the diameter of the semicircle, with the largest increase being obtained for low concentration of CdTe ( $10^{-6}$  M). Beyond the  $10^{-6}$  M concentration level, the semicircle increase is inversely proportional to the concentration. Noteworthy here is that in all cases, the resistance of the PANi film is much smaller than those of PANi + CdTe corresponding to different concentrations in the high-frequency region. This indicates that this composite material becomes more capacitive with lower electrical conductivity in the high-frequency region of interest. This confirms that the new properties of PANi/CdTe films and this kind of material could potentially be proposed as an effective coating material in corrosion prevention.

The electrochemical behavior of the electrochemical system can be simulated and quantified according to the equivalent circuit presented in Figure 4(B). The fitted data are shown with solid lines in the diagrams. However, it is often difficult to find an unambiguous physical meaning for particular circuit elements. Especially in the case of conducting polymers, for instance, polyaniline [54,55], the situation becomes more complicated.

The calculated curves demonstrated that this equivalent circuit provides good fitting of the experimental data and therefore, a reasonable representation of the



**Table 2.** Solution resistance ( $R_s$ ), charge transfer resistance  $R_{ct}$  and capacitance ( $C$ ) data for PANi and PANi/CdTe films obtained from EIS measurements at open circuit potential in a  $H_2O/(LiClO_4$  0.1 M +  $H_2SO_4$  0.5 M) aqueous solution.

Sample N°	$R_s$ ( $\Omega/cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$C$ ( $\mu F/cm^2$ )
Absence of CdTe (0 M)	18.5	13.62	5.92
$10^{-6}$ M	23.31	240.29	23.1
$10^{-5}$ M	12.69	134.21	73.8
$10^{-4}$ M	10.36	66.28	181
$10^{-3}$ M	10.65	41.38	856

electrochemical processes occurring at the PANi-coated ITO electrode. In the electrical equivalent circuit, the resistance ( $R_s$ ) is the uncompensated solution resistance (electrolyte),  $C_{dl}$ , is the capacity of the double layer,  $R_{ct}$ , the charge transfer resistance at the electrode/polymer interface and  $Z_w$ , is related to diffusion processes (it can be also approximated by Warburg impedance) [56,57].

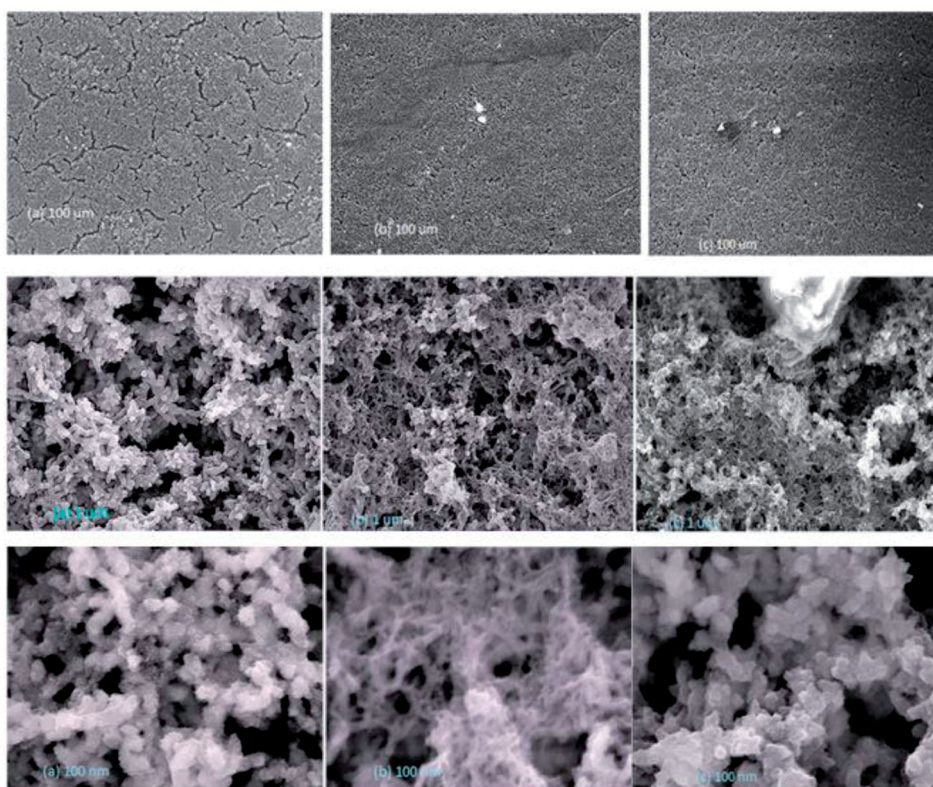
The different electrochemical parameters obtained from EIS measurements at open circuit potential in  $H_2O/(LiClO_4$  0.1 M +  $H_2SO_4$  0.5 M) aqueous solution are presented in Table 2.

### 3.4. Sem characterization as function of CdTe concentration

Scanning electron microscopy characterization was used to investigate the morphology of the films' surfaces and the associated modifications that occurred on polyaniline films grown on ITO substrates formed in the presence of CdTe. The images corresponding to unmodified PANi, PANi/CdTe  $10^{-6}$ M and PANi/CdTe  $10^{-3}$  are seen in Figure 5(a-c) respectively. It is clear that the morphology of all polymer films on the ITO substrates is homogeneous, amorphous and spongy. However, the unmodified PANi is, characterized by the presence of fibrils throughout the polymer surface, as is common in PANi films prepared in a  $H_2SO_4$  medium [58,59]. Furthermore, the most dense and compact (lowest porosity) film was observed for PANi modified with  $10^{-6}$ M of CdTe. Doping of the PANi surface with CdTe particles did not alter the films' morphology in general but led to lower amount of fibril formation. Having said that, the change in the morphology of the composite material surfaces has been particularly observed when PANi was doped with low concentration of CdTe (Figure 5(b)). This confirmed that the particles of the inorganic agent were incorporated into the organic polymer during the composite synthesis and that there is no accumulation of the of CdTe aggregates at the surface. The formation of dense layer on steel surface with a suitable amount of CdTe particles reduced the porosity of the coating surface, however, when the concentration of CdTe increases the porosity of the film also increases (Figure 5(c)). Surface morphological studies strongly supported the electrochemical results.

## 4. Corrosion performance

Mild steel coated with the polymer film was studied in a corrosive NaCl 3.5% medium using the potentiodynamic polarization and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods.



**Figure 5.** SEM images of Pristine PANi (a), PANi doped with CdTe  $10^{-6}$ M (b),  $10^{-3}$ M (c). The images were taken with different squalls (a, b, c)  $100\ \mu\text{m}$ , (a', b', c')  $1\ \mu\text{m}$ , (a'', b'', c'')  $100\ \text{nm}$ .

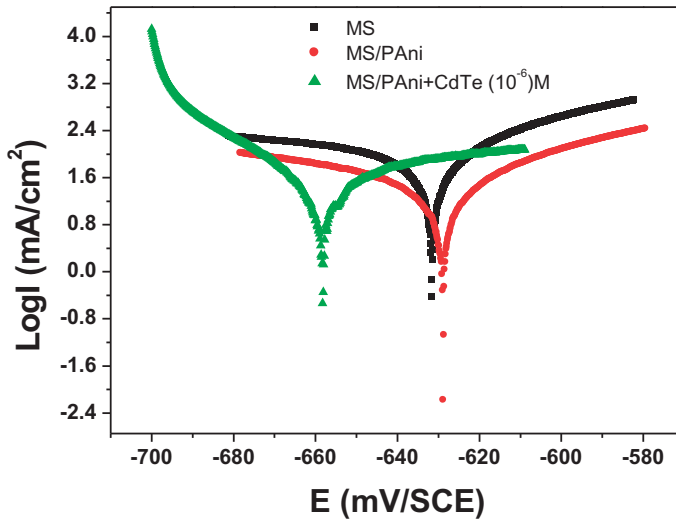
#### 4.1. Potentiodynamic polarization curves (Tafel)

Polarization studies were performed to assess the protective properties of the coatings. Figure 6 and Table 3 show the Tafel polarization curves (anodic and cathodic) and the corresponding corrosion parameters of bare mild steel, steel coated with pure PANi, and PANi/CdTe in 3.5% NaCl solution, respectively.

Several indices including  $\beta_c$ ,  $\beta_a$ ,  $I_{\text{corr}}$  and  $E_{\text{corr}}$  derived by the extrapolation method are presented in Table 3. As shown in Figure 6 and Table 3, in the case of a PANi/CdTe coating, the cathode and anode branches of the polarization curve were depressed illustrating that PANi/CdTe inhibited cathodic and anodic reactions on the carbon steel.

The  $E_{\text{corr}}$  values obtained from potentiodynamic polarization curves (Figure 6) are equal to  $-631\ \text{mV}$  and  $-628\ \text{mV}$ , corresponding to uncoated MS and to MS/PANi respectively. In contrast, the  $E_{\text{corr}}$  value of MS/PANi/CdTe was observed to shift towards a more negative region, at  $-658\ \text{mV}$ , indicating the influence of particles on the cathodic process [60,61]. This indicates that the composite MS/PANi/CdTe film must have provided cathodic protection for the mild steel and exhibited a more stable and protective behavior compared with unmodified PANi film.

As can be seen in Table 3, the combination of CdTe polyaniline improves the corrosion resistance of the metal in a corrosive medium. Furthermore, when compared to the uncoated mild steel substrate, the coated steel exhibited a remarkable decrease in



**Figure 6.** Polarization Tafel plot of (a) uncoated and, (b) PAni, (c) PAni/CdTe ( $10^{-6}$ ) M coated mild steel.

**Table 3.** Values of  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ ,  $\beta_a$  (mV/decade),  $\beta_c$  (mV/decade), Corrosion rate (CR) (mm/y) and inhibition efficiency (IE) (%) obtained from polarization (Tafel) curves for MS, MS/PAni, MS/PAni +  $10^{-6}$ M of CdTe electrodes for their exposure in NaCl 3.5% medium.

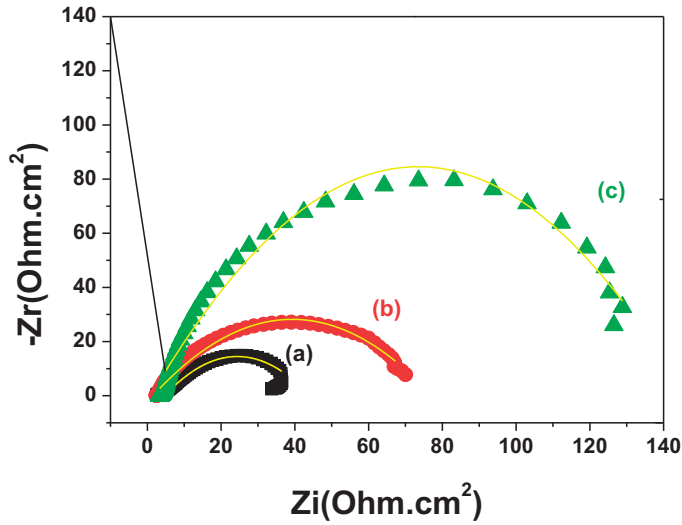
Coating sample	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/decade)	$\beta_c$ (mV/decade)	CR (mm /year)	IE (%)
MS	-631	0.095	49	-155	1.10	-
MS/PAni	-629	0.042	60	-113	0.49	56
MS/PAni + CdTe ( $10^{-6}$ ) M	-658	0.024	36	-25	0.28	75

current densities (from  $0.095 \text{ mA/cm}^2$  to  $0.024 \text{ mA/cm}^2$ ). The lower  $I_{corr}$  of the PAni/CdTe composite confirmed the formation of defectless protective film over the metal [62] thus revealing the improved corrosion resistance of the coated steel substrates. In particular, after the addition of CdTe particles in PAni, the coated surfaces exhibited a much lower current density than those of pure PAni coated and bare steel, demonstrating a reduction in the corrosion rate of the substrates. The reduction in  $I_{corr}$  could be attributed to the decrease in anode and cathode currents, resulting from the PAni/CdTe coating [63,64].

This protection against corrosion is the result of the superior barrier effect of the dense and compact passive layer PAni/metal oxide composite layer, which covers the surface of the mild steel electrode against the aggressive ions of the corrosive medium. In contrast, the porous PAni coating might not provide adequate protection as more electrolytic type scan penetrate through the coating to the underlying substrate [26,65].

The corrosion inhibition efficiency EI(%) was determined from corrosion currents calculated from the Tafel extrapolation method using the following relationship:

$$EI(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(\text{coating})}}{i_{corr}} \times 100$$



**Figure 7.** Nyquist plots of Mild steel electrode and the electrodeposited coatings: (a) Mild steel, (b) MS/PAni, (c) MS/PAni +  $10^{-6}$ M of CdTe, immersed in NaCl 3.5%.

Where  $I_{\text{corr}}$  and  $I_{\text{corr}(\text{coating})}$  are the corrosion current density values without and with the polymer coating, respectively. These values are determined by extrapolation of the cathodic and anodic Tafel lines to the corrosion potential.

#### 4.2. Impedance spectroscopy

Figure 7 shows the Nyquist plots of uncoated bare steel, steel coated with PAni and steel coated with composite PAni/CdTe  $10^{-6}$ M immersed in 3.5% NaCl medium respectively. The impedance diagrams were plotted at open circuit potential (OCP) after 30 min of immersion time to allow for an acceptable equilibrium to be reached.

All Nyquist plots show a semicircle. The most prominent such semicircle is the one obtained in the case of the composite PAni/CdTe sample showing the much highest diameter value of  $143 \Omega$ . The PAni coated mild steel exhibited a semicircle diameter in order of the  $72 \Omega$ . While, the semicircle in the case of the bare mild steel exhibited a diameter of only  $35 \Omega$ . This is indicative of the higher protection ability of PAni/CdTe coating to that of pristine polymer coatings.

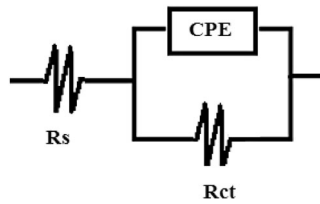
From these plots, we can compute the values of the resistance of the electrolyte ( $R_s$ ), the charge transfer resistance of the area at the metal/coating interface at which corrosion occurs, ( $R_{ct}$ ) and the double layer capacitance in this interface ( $C_{dl}$ ).

$C_{dl}$  can be calculated from the  $R_{ct}$  values using the following equation: [54,66–69]

$$C_{dl} = 1/2\pi f_{\text{max}}$$

where:  $f$  is the frequency at which the imaginary component of impedance was maximum ( $Z_{im, \text{max}}$ )

$R_{ct}$ : charge transfer resistance



**Figure 8.** Electrochemical equivalent circuit used for the simulation of the impedance spectra.

These results show that the PANi/CdTe coating has a superior anticorrosive performance compared to unmodified PANi and bare mild steel. The addition of CdTe particles during synthesis enhances the electrical properties of the composite and leads to considerable anticorrosive behavior when electrodeposited on mild steel and used in an aggressive medium [5,70–73].

The recorded impedance diagrams are fitted using the electrical equivalent circuit shown in Figure 8. The circuit includes of the electrolyte resistance ( $R_s$ ), the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ), and the constant phase element (CPE) that is placed in parallel to charge transfer resistance element ( $R_{ct}$ ) [5,60,70–72,74]. The CPE replaces the double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) to ensure a more accurate fit with the experimental results are reached. CPE is recommended to be used for modeling the frequency dispersion generally related to the heterogeneity in the system [28]. The CPE represents the deviation from the true capacitance behavior.

The impedance characteristics, obtained from Nyquist plots, are shown in Table 4.

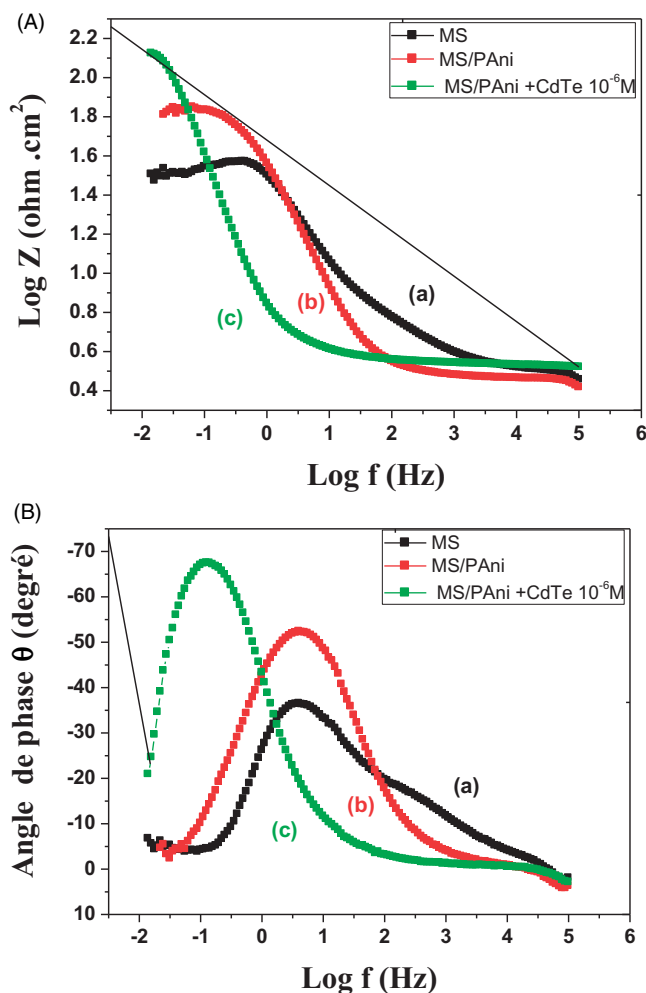
The experimental impedance plots show the values of  $R_{ct}$  as 35, 72 and 143  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  for, MS, polyaniline, and polyaniline composite respectively, which are approximately two and four times higher than those of uncoated mild steel. The higher value of  $R_{ct}$  obtained for the composite coating associated with the effectiveness of the polyaniline composite coating barrier.

The lower  $C_{dl}$  values for the XC70 PANi/CdTe composite coating provide additional support for the protection of XC70 by the same composite material. Thus, the combination of the higher value of  $R_{ct}$  and the lower value of  $C_{dl}$  indicate the excellent corrosion protection performance of the PANi/CdTe composite coating.

The protective characteristics of coatings can also be evaluated by examining the impedance modulus. Figure 9 shows Bode plots (impedance magnitude, phase angle) of Z-module and phase angle values versus frequency Z and  $\Theta$ , recorded for mild steel electrode, PANi, and PANi/CdTe respectively. The Bode plots indicate the existence of an equivalent circuit containing a single constant phase element in the metal/solution interface linked to the electric double layer [75,76]. They show maximum enhancement in the absolute impedance at lower frequencies for the composite coating, and more negative values of the phase angle for PANi/CdTe which further confirmed the more effective barrier behavior and the perfect composite film formed on mild steel surface. The small value for  $\Theta$  (37) is due to the attack of the metal surface by ion chloride and  $\Theta$  is increased to 68 in case of PANi/CdTe. The increasing of  $\Theta$  is due certainly to the formation of the protective film.

**Table 4.** Electrochemical impedance parameters for mild steel in 3.5%NaCl.

Coating Sample	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	Cdl ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
MS	7	35	0.31	–
MS/PAni	3	72	0.08	51
MS/PAni + CdTe ( $10^{-6}$ ) M	4.13	143	0.014	70

**Figure 9.** Bode plots (A and B) for mild steel (a), mild steel/PAni (b), mild steel/PAni + CdTe  $10^{-6}$  M (c), recorded in 3.5% NaCl solution.

The EI% calculated from the EIS data was found to be 51% and 70% for the polyaniline and the polyaniline composite, respectively. This is in agreement with the potentiodynamic polarization results. As a result, the polyaniline composite coated electrode may reduce susceptibility to corrosion and reduce corrosion rate of mild steel. This is thought to be the result of the formation of a stable, adherent, and insoluble layer of a polyaniline composite coating.



**Figure 10.** Image of PAni/CdTe composite film on XC70 mild steel after 6 months of electrodeposition.

The inhibition efficiency is calculated from the equation:

$$\text{EI (\%)} = \frac{R_{ct(\text{coating})} - R_{ct}}{R_{ct(\text{coating})}} \times 100$$

where  $R_{ct}$  and  $R_{ct \text{ coating}}$  are the charge transfer resistance values without and with polymer, respectively.

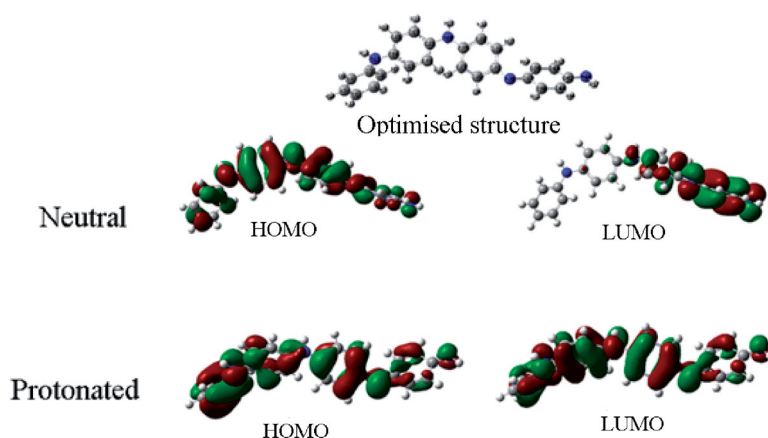
### 5. Reproducibility and stability of the coating

For a novel material, reproducibility of the results is very important. In order to examine the reproducibility of the composite coating electrode, repeated impedance spectroscopy, cyclic voltammetric and Tafel experiment was run in 3.5% NaCl solution for many times, and for all time the same behavior has been observed. Furthermore, and after 6 months of the electrodeposition of the composite coating on the electrode, we suggest that there is no degradation of the composite film confirming that the composite coating has a good stability resulting from its better adhesion on the electrode surface (Figure 10).

### 6. Theoretical study

The optimized geometric configurations of the polymer and HOMO and LUMO are illustrated in the Figure 11. The global descriptors mentioned above for the protonated form obtained from the DFT calculation are also summarized in the Table 5 and Figure 11.





**Figure 11.** Frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) and their energy values, as well as the energy gap energy of the PAAni/CdTe in its neutral and protonated form using DFT/B3LYP/6-31 + G(d,p).

**Table 5.** Values of  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{GAP}}$  and  $\Delta N$ .

	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E_{\text{GAP}}$	$\Delta N110$
Neutral	-4.757097	-2.452019	-2.3050777	1.473027
pronated	-11.27994	-10.06305	-1.2168938	-3.017104

In general, a high value of  $E_{\text{HOMO}}$  represents the ability of the inhibitor to donate electrons to the unoccupied  $d$ -orbital of the transition metals while a lower  $E_{\text{LUMO}}$  implies the ability to accept electrons from the metal surface [77–79].

The obtained results show that the value of  $E_{\text{HOMO}}$  of the protonated form is shifted towards a more negative value compared to the value of  $E_{\text{HOMO}}$  of a neutral form. These results infer that the protonated form has a higher tendency to attract electrons than the neutral form. This interpretation is also supported by the value of  $\Delta N110$ . Our results show that the  $\Delta N110$  of the protonated form is much lower than that of the neutral form. The  $E_{\text{LUMO}}$  value shown in Table 5 has also shifted to a more negative value compared to that of the neutral form. This points out that the capacity for accepting electrons in the protonated form is increasing and the capacity for return donation interactions is higher. Analysis of the energy gap values presented in Table 5 indicates that the energy gap of neutral forms is less than that of protonated varieties, indicating that the chemical reactivity of neutral forms is greater than that of the protonated ones. Further analysis of the results showed that the neutral form of PAAni acts as a better donor and the protonated form of PAAni behaves as a better acceptor [80,81].

This theoretical study confirmed that polyaniline in its emeraldine neutral state exhibits a high conductivity and it is the most stable and the most studied [82–85] (Table 5).

## 7. Conclusions

A novel composite material based on a conducting polymer (PAAni) and cadmium telluride (PAAni/CdTe) was successfully synthesized in-situ using the



electropolymerization method. The electrochemical characterization indicated that polyanilines were polymerized and electrodeposited onto the ITO and XC70 electrode surfaces as homogeneous films.

Experimental data collected *via* an extensive testing regimen confirms the extremely promising characteristics of this material (PAni/CdTe) for anti-corrosion coatings applications as shown in the case of a mild stainless steel XC70 exposed to NaCl 3.5% corrosive environment. This improved anti-corrosion performance was correlated to the exhibited large resistance and the greater double layer capacitance compared to those seen in pure PAni coatings:

- The presence of CdTe introduced in the polymer matrix significantly modified the morphology of PAni
- Cyclic voltamperometry and impedance spectroscopy characterization showed that the effect of CdTe contents drives a capacitive behavior into the composite for all concentrations with the most pronounced capacitive behavior occurring when the concentration was very low ( $10^{-6}$  M).
- Moreover, the new composite PAni/CdTe shows a considerable reproducibility and a good stability, why it is encouraging and might stretch their applications in the protection of other type of steel and in  $H_2SO_4$  medium

### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

### References

- [1] Lyu H. Triple layer tungsten trioxide, graphene, and polyaniline composite films for combined energy storage and electrochromic applications. *Polymers*. 2019;12(1):49–64.
- [2] Simotwo SK, Kalra V. Polyaniline-based electrodes: recent application in supercapacitors and next generation rechargeable batteries. *Curr Opin Chem Eng*. 2016;13:150–160.
- [3] Sayah A, Habelhames F, Bahloul A, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties. *J Electroanal Chem*. 2018;818:26–34.
- [4] Crowley K, Smyth MR, Killard AJ, et al. Printing polyaniline for sensor applications. *Chem Pap*. 2013;67(8):771–780.
- [5] Golshekan M, Shirini F. Corrosion protection by epoxy/poly (aniline-co-pyrrole)/ZnO nanocomposite coating. *J Appl Polym Sci*. 2019;136(48):48265.
- [6] Ansari R, Keivani MB. Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies. *J Chem*. 2006;3(4):202–217.
- [7] Chandrakanthi N, Careem MA, Mohamed abduLKareem. Thermal Stability of Polyaniline. *polym Bull*. 2000;44(1):101–108.
- [8] Wald FV. Applications of CdTe. A review. *Rev Phys Appl (Paris)*. 1977;12(2):277–290.
- [9] Ray SC, Mallick K. Cadmium Telluride (CdTe) thin film for photovoltaic applications. *Int J Chem Eng Appl*. 2013;4(4):183–186.
- [10] Kumar V, Gaur JK, Sharma MK. Electrical properties of cadmium telluride screen-printed films for photovoltaic applications. *Chalcogenide Lett*. 2008;5(8):171–176.
- [11] Shaikh SS, Shkir M, Masumdar EU. Exploration of the spray deposited Cadmium Telluride thin films for optoelectronic devices. *Physica B Condens Matter*. 2020;580:411831.

- [12] Liu A, Bac LH, Kim J-S, et al. Synthesis and characterization of conducting polyaniline-copper composites. *J Nanosci Nanotechnol*. 2013;13(11):7728–7733.
- [13] Zhang L, Du W, Nautiyal A, et al. Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects. *Sci China Mater*. 2018; 61(3):303–352.
- [14] Salam MA, Obaid AY, El-Shishtawy RM, et al. Synthesis of nanocomposites of polypyrrole/carbon nanotubes/silver nano particles and their application in water disinfection. *RSC Adv*. 2017;7(27):16878–16884.
- [15] Ghanbari K, Babaei Z. Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite. *Anal Biochem*. 2016;498: 37–46.
- [16] Dutt S, Siril PF, Sharma V, et al. Gold core–polyaniline shell composite nanowires as a substrate for surface enhanced Raman scattering and catalyst for dye reduction. *New J Chem*. 2015;39(2):902–908.
- [17] Ullah H, Tahir AA, Mallick TK. Polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites for the application of photocatalysis. *Sens Actuator B-Chem*. 2017;241:1161–1169.
- [18] Yu Z, Li H, Zhang X, et al. Facile synthesis of NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Polyaniline core-shell nanocomposite for sensitive determination of glucose. *Biosens Bioelectron*. 2016;75:161–165.
- [19] Maouche N, Nessark B, Chelli S, et al. Electrosynthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of organic-metal thin-films based on 2, 2'-bithiophene-5-carboxylic acid and metal ions. *AJAC*. 2014; 05(03):165–172.
- [20] Maouche N, Nessark B, Bakas I. Platinum electrode modified with polyterthiophene doped with metallic nanoparticles, as sensitive sensor for the electroanalysis of ascorbic acid (AA). *Arab J Chem*. 2019;12(8):2556–2562.
- [21] Kim YH, Kim M, Oh S, et al. Organic memory device with polyaniline nanoparticles embedded as charging elements. *Appl Phys Lett*. 2012;100(16):163301.
- [22] Chen Q, Zhao L, Li C, et al. Electrochemical fabrication of a memory device based on conducting polymer nanocomposites. *J Phys Chem C*. 2007;111(49):18392–18396.
- [23] Xie Y, Xia C, Du H, et al. Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor. *J Power Sources*. 2015; 286:561–570.
- [24] Sengodu P, Deshmukh AD. A review article: conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries. *RSC Adv*. 2015;5(52):42109–42130.
- [25] Lang X, Zhang L, Fujita T, et al. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors. *J Power Sources*. 2012;197(1):325–329.
- [26] Maouche N, Nessark B. Electrochemical behavior of polyterthiophene-coated types 304 and 316 stainless steels and its corrosion performance. *Corrosion*. 2008;64(4):315–324.
- [27] Tansuğ G, Tüken T, Özyılmaz AT, et al. Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3.5% NaCl. *Curr Appl Phys*. 2007;7(4):440–445.
- [28] Aslam J, Lone IH, Radwan N, et al. Development of poly(aniline-co-o-toluidine)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for low carbon steel corrosion in 3.5% NaCl solution. *J Adhes Sci Tech*. 2018;32(23):2552–2568.
- [29] Bensaada S. Phenomenon of corrosion and the industrial safety. *Larhyss J*. 2013;15: 7–19.
- [30] Praveen BM, Venkatesha TV. Metol as corrosion inhibitor for steel. *Int J Electrochem Sci*. 2009;4(66):267–275.
- [31] Murat A. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection. *J Adhes Sci Tech*. 2016;30(14):1510–1536.
- [32] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, et al. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of polyaniline on stainless steel in sodium hydroxide solutions. *Chem Eng Comm*. 2020;208(2):1–10.
- [33] Huang WF, Xiao YL, Huang ZJ, et al. Super-hydrophobic polyaniline-TiO<sub>2</sub> hierarchical nanocomposite as anticorrosion coating. *Mater Lett*. 2020;258:126822.

- [34] Khasim S, Apsar P. Enhanced corrosion protection of A-36 steel using epoxy-reinforced CSA-doped polyaniline-SnO<sub>2</sub> nanocomposite smart coatings. *J Bio Tribo Corros.* 2021; 7:26.
- [35] Yiyi L, Yiting X, Shicheng W, et al. Preparation of graphene/polyaniline nanocomposite by in situ intercalation polymerization and their application in anti-corrosion coatings. *High Perform Polym.* 2019; 31(9-10):1226-1237.
- [36] Chuanb H, Yingli T Li, Yongquan Q, et al. Fabrication of poly(N-methylaniline)/SiC-ZnO bilayer coatings onto the carbon steel substrate and studies on its anticorrosion properties. *Colloid Surf A-PhysicoChem Eng Asp.* 2020;585(20):124176.
- [37] Yanhua L, Zhicha Q, Ning T, et al. Polyaniline/CeO<sub>2</sub> nanocomposites as corrosion inhibitors for improving the corrosive performance of epoxy coating on carbon steel in 3.5% NaCl solution. *Prog Org Coat.* 2020;139:105430.
- [38] Wei L. Electrodeposition of PANI/MWCNT coatings on stainless steel and their corrosion protection performances. *Int J Electrochem Sci.* 2018;13:1367-1375.
- [39] Abd-Elwahed A, Holze R. Ion size and size memory effect with electropolymerized polyaniline. *Synth Met.* 2002;131(1-3):61-70.
- [40] Genies EM, Lapkowski M, Penneau JF. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. *J Electroanal Chem Interf Electrochem.* 1988;249(1-2): 97-107.
- [41] Patil DS, Shaikh JS, Dalavi DS, et al. An Mn doped polyaniline electrode for electrochemical supercapacitor. *J Electrochem Soc.* 2011;158(6):A653-A657.
- [42] Abaci S, Nessark B, Boukherroub R, et al. Electrosynthesis and analysis of the electrochemical properties of a composite material: polyaniline + titanium oxide. *Thin Solid Films.* 2011;519(11):3596-3602.
- [43] Innis PC, Mazurkiewicz J, Nguyen T, et al. Enhanced electrochemical stability of polyaniline in ionic liquids. *Curr Appl Phys.* 2004;4(2-4):389-393.
- [44] Mažeikien R, Malinauskas A. Electrochemical stability of polyaniline. *Eur Polym J.* 2002;38(10):1947-1952.
- [45] Mascaro LH, Gonçalves D, Bulhões LOS. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. *Thin Solid Films.* 2004;461(2):243-249.
- [46] Liu Y, Zhou X, Guo Y. Effects of fluorine doping on the electrochemical properties of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cathode material. *Electrochim Acta.* 2009;54(11):3184-3190.
- [47] Groult H, Nakajima T, Kumagai N, et al. Characterization and electrochemical properties of C<sub>x</sub> (VOF<sub>3</sub>) F as positive material for primary lithium batteries. *J Power Sources.* 1996;62(1):107-112.
- [48] Hu CC, Chu CH. Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors - effects of film coverage/thickness and anions. *J Electroanal Chem.* 2001;503(1-2):105-116.
- [49] Cui C, Wu G, Yang H, et al. Synthesis, characterization and electrochemical impedance spectroscopy of VO<sub>x</sub>-NTs/PPy composites. *Solid State Commun.* 2010;150(37-38): 1807-1811.
- [50] Casagrande C, Panero S, Prosperi P, et al. Properties of electrochemically cells synthesized polymer electrodes Part VIII: kinetics of polypyrrole in polymer electrolyte cells. *J Appl Electrochem.* 1992;22(3):195-199.
- [51] Chen WC, Wen TC, Gopalan A. The inductive behavior derived from hydrolysis of polyaniline. *Electrochim Acta.* 2002;47(26):4195-4206.
- [52] Jiao LF, Yuan HT, Si YC, et al. Synthesis of Cu<sub>0</sub>. 1-doped vanadium oxide nanotubes and their application as cathode materials for rechargeable magnesium batteries. *Electrochem Commun.* 2006;8(6):1041-1044.
- [53] Shao Y, Engelhard M, Lin Y. Electrochemical investigation of polyhalide ion oxidation-reduction on carbon nanotube electrodes for redox flow batteries. *Electrochem Commun.* 2009;11(10):2064-2067.

- [54] Sezai SA, Ates M, Kilic B. Electrochemical impedance spectroscopic study of polyaniline on platinum, glassy carbon and carbon fiber microelectrodes. *Int J Electrochem Sci.* 2008;3(7):777–786.
- [55] Dinh HN, Birss VI. Effect of substrate on polyaniline film properties a cyclic voltammetry and impedance study. *J Electrochem Soc.* 2000; 147(10):3775–3784.
- [56] Ates M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Prog Org Coat.* 2011;71(1): 1–10.
- [57] Niu L, Li Q, Wei F, et al. Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *J Electroanal Chem* 200. 544:121–128.
- [58] Zhang AQ, Cui CQ, Lee JY. Electrochemical degradation of polyaniline in  $\text{HClO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Synth Met.* 1995;72(3):217–223.
- [59] Kost KM, Bartak DE, Kazee B, et al. Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications. *Anal Chem.* 1988;60(21):2379–2384.
- [60] Abdel-Gaber AM, Awad R, Rahal HT, et al. Electrochemical behavior of composite nanoparticles on the corrosion of mild steel in different media. *J Bio Tribo Corr.* 2019; 5:49.
- [61] Khaled RH, Abdel-Gaber AM, Rahal HT, et al. A potential green anti-scaling and corrosion inhibitor for mild steel in brine solution. *Int J Electrochem Sci.* 2020;15(7): 6790–6801.
- [62] Vinothkumar K, Sethuraman MG. A robust method of enhancement of corrosion inhibitive ability of electrodeposited poly-3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole films over copper surface using graphene oxide. *J Adhes Sci Tech.* 2020;34(6):651–969.
- [63] Kannan AG, Choudhury NR, Dutta NK. Electrochemical performance of sol-gel derived phospho-silicate-methacrylate hybrid coatings. *J Electroanal Chem.* 2010; 641(1–2):28–34.
- [64] Susceptibility of hybrid sol-gel (TEOS-APTES) doped with caffeine as potent corrosion protective coatings for mild steel in 3.5 wt.% NaCl. *Prog Org Coat.* 2020;140:105478.
- [65] Kumar AM, Gasem ZM. In situ electrochemical synthesis of polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution. *Prog Org Coat.* 2015;78(1):387–394.
- [66] Zcan MO, Dehri I, Erbil M. Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Appl Surf Sci.* 2004;236(1–4):155–164.
- [67] Nor Hashim NZ, Mohd Kahar MA, Kassim K, et al. Experimental and theoretical studies of azomethines derived from benzylamine as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl. *J Mole Struct.* 2020;1222:128899.
- [68] Bayol E, Kayakırılmaz K, Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Mater Chem. Phys.* 2007;104(1):74–82.
- [69] Rugmini Ammal P, Prajila M, Joseph A. Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: physicochemical and theoretical studies. *J Environ Chem Eng.* 2018;6(1):1072–1085.
- [70] Xing C, Song X, Zhang Z, et al. Anticorrosion coatings from poly (aniline-co-2-ethylaniline) micro/nanostructures. *J Ocean Univ China.* 2019;18(6):1371–1381.
- [71] Florina B, Zoia P, Gheorghe N. Corrosion protection of new composite polymer coating for carbon steel in sulphuric acid medium by electrochemical methods. *J Adhes Sci Tech.* 2018;32(21):2364–2380.
- [72] Jiawei Z, Ying L, Chuanbo H, et al. Anti-corrosive properties of waterborne polyurethane/poly(o-toluidine)-ZnO coatings in NaCl solution. *J Adhes Sci Tech.* 2019;33(10): 1047–1065.

- [73] Rahal HT, Abdel-Gaber AM, Awad R. Influence of SnO<sub>2</sub> nanoparticles incorporation on the electrochemical behaviour of a superconductor in sodium sulphate solutions. *Int J Electrochem Sci.* 2017;12(11):10115–10128.
- [74] Aslam J, Mobin M, Aslam R, et al. Corrosion protection of low carbon steel by conducting terpolymer nanocomposite coating in 3.5 wt% NaCl solution. *J Adhes Sci Tech.* 2020;34(4):443–460.
- [75] Abdel AA, Jamil TS, Shalaby MS, et al. Application of (polyaniline/zeolite X) composite as anticorrosion coating for energy recovery devices in RO desalination water plants. *Int J Ind Chem.* 2019;10(2):175–191.
- [76] Shmait A, Awad R, Rahal HT, et al. Studies on coatings containing nano-zinc oxide for steel protection. *Mater Corros.* 2020;1–9. DOI: [10.1002/maco.202012010](https://doi.org/10.1002/maco.202012010)
- [77] El Sayed MY, Abdel-Gaber AM, Rahal HT. Safranin—a potential corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: a combined experimental and theoretical approach. *J Fail Anal and Preven.* 2019;19(4):1174–1180.
- [78] Dasami PM, Parameswari K, Chitra S. Corrosion inhibition of mild steel in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by thiadiazole Schiff bases. *Measurement.* 2015;69:195–201.
- [79] Toukal L, Keraghel S, Benghanem F, et al. Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivative as an eco-friendly corrosion inhibitor for XC52 steel in hydrochloric acid. *Int J Electrochem Sci.* 2018;13(1):951–974.
- [80] Chen XP, Jiang JK, Liang QH, et al. First-principles study of the effect of functional groups on polyaniline backbone. *Sci Rep.* 2015;5:16907.
- [81] Kalantari Fotooh F, Nateghi MR, Mohammadi M. Structural and electronic properties of novel  $\pi$ -conjugated aniline-based oligomers: a computational study. *Phys Chem Res.* 2018;6(3):583–598.
- [82] Albuquerque JE, Mattoso LHC, Balogh DT, et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. *Synth Met.* 2000;113(1–2):19–22.
- [83] Canales M, Torras J, Fabregat G, et al. Polyaniline emeraldine salt in the amorphous solid state: polaron versus bipolaron. *J Phys Chem B.* 2014;118(39):11552–11562.
- [84] Mattoso LHC, MacDiarmid AG. Polyanilines, oxidation states. In: Salamone JC, editor. *Polymeric materials encyclopedia.* New York (NY): CRC Press; 1996. p. 5505.
- [85] Chiang J-C, MacDiarmid AG. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth Met.* 1986;13(1–3):193–205.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé et étudié électrochimiquement deux matériaux composites obtenus à partir d'un polymère organique conducteur, la polyaniline (PANI) et un semi-conducteur, le tellurure de cadmium (CdTe) et la polyaniline et les nanotubes de carbones. Le matériau composite (PANI+CdTe) a été déposé par voltampérométrie cyclique (cyclage) sur l'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Il est caractérisé par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La tenue à la corrosion d'un acier inoxydable doux (XC 70) protégé par un film du matériau composite a été aussi testée en milieu NaCl à 3,5% de pH 1,73. L'influence de la concentration de CdTe a été étudiée. Selon la nature d'électrode utilisée, le voltampérogramme cyclique montre un ou plusieurs couples rédox, qui sont caractéristiques des états d'oxydation et de réduction du matériau composite déposé. L'étude par spectroscopie d'impédance a montré que la résistance du film augmente avec la diminution de la teneur de CdTe incorporé dans le polymère, attestant par ce fait une amélioration de la protection de l'acier. L'efficacité inhibitrice des revêtements a été aussi justifiée lors du tracé des courbes de Tafel, par un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs négatives. Les photos MEB montrent que le composite (PANI+CdTe) est uniformément déposé sur la surface du substrat et l'incorporation des particules de CdTe a été bien confirmée par DRX. Le deuxième composite PANI+CNT a été déposé par voltampérométrie cyclique (cyclage) sur l'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Caractérisé par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'efficacité des revêtements dans la protection contre la corrosion a été testée par polarisation potentiodynamique. L'utilisation de la PANI et les nanotubes de carbone sous forme de composite augmente considérablement les performances anticorrosion du substrat. Aussi, il a été trouvé que les revêtements XC70/(PANI+CNT) obtenus par polymérisation électrochimique donnent une grande résistance à la corrosion, elle est nettement supérieure à celle de l'acier doux en milieu NaCl à 3.5%.

**Mot clés :** polyaniline, nanotubes de carbones, électropolymérisation, Tellurure de Cadmium, films composites.

## ABSTRACT

In this work, we prepared and electrochemically studied two composite materials obtained from a conductive organic polymer, polyaniline (PANI) and a semiconductor, cadmium telluride (CdTe) and polyaniline and carbon nanotubes. The composite material (PANI+CdTe) was deposited by cyclic voltammetry (cycling) on indium tin oxide (ITO). It is characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion resistance of a mild stainless steel (XC 70) protected by a film of composite material was also tested in a 3.5% NaCl medium with a pH of 1.73. The influence of CdTe concentration was studied. Depending on the type of electrode used, the cyclic voltammogram shows one or more redox couples, which are characteristic of the oxidation and reduction states of the deposited composite material. The study by impedance spectroscopy showed that the resistance of the film increases with the decrease in the content of CdTe incorporated in the polymer, thereby attesting to an improvement in the protection of the steel. The inhibitory effectiveness of the coatings was also justified when plotting the Tafel curves, by a displacement of the corrosion potentials towards negative values. The SEM photos show that the composite (PANI+CdTe) is uniformly deposited on the surface of the substrate and the incorporation of the CdTe particles was well confirmed by DRX. The second PANI/CNT composite was deposited by cyclic voltammetry (cycling) on indium tin oxide (ITO). Characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The use of PANI and carbon nanotubes in the form of a composite considerably increases the anticorrosion performance of the substrate. Also, it has been found that the XC70/(PANI+CNT) coatings obtained by electrochemical polymerization give a high resistance to corrosion, it is clearly superior to that of mild steel in a 3.5% NaCl medium.

**Keywords :** polyaniline, carbon nanotubes, electropolymerization, Cadmium Telluride, composite films

## ملخص:

في هذا العمل، أعدنا ودرسنا كيميائيًا مادتين مركبتين تم الحصول عليهما من بوليمر عضوي موصل، بوليأنيلين (PANI) وأشباه الموصلات، تيلورايد الكادميوم (CdTe) والبوليانيلين والأنابيب النانوية الكربونية. ترسبت المادة المركبة (PANI + CdTe) عن طريق قياس الجهد الدوري (التدوير) على أكسيد قصدير الإنديوم (ITO). ويتميز بمقياس الفولتمتر الدوري والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS). تم أيضًا اختبار مقاومة التآكل لفولاذ مقاوم للصدأ معتدل (XC 70) محمي بواسطة فيلم من مادة مركبة في وسط 3.5% كلوريد الصوديوم مع درجة حموضة 1.73. تمت دراسة تأثير تركيز CdTe اعتمادًا على نوع القطب المستخدم، يُظهر الفولتموجرام الدوري واحدًا أو أكثر من أزواج الأكسدة والاختزال، والتي تتميز بحالات الأكسدة والاختزال للمواد المركبة المترسبة. أظهرت الدراسة بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة أن مقاومة الغشاء تزداد مع انخفاض محتوى CdTe المدمج في البوليمر، مما يدل على تحسن في حماية الفولاذ. تم أيضًا تبرير الفعالية التثبيطية للطلاءات عند رسم منحنيات Tafel، من خلال إزاحة إمكانات التآكل نحو القيم السالبة. تُظهر صور SEM أن المركب (PANI + CdTe) يترسب بشكل موحد على سطح الركيزة وأن دمج جزيئات CdTe تم تأكيده جيدًا بواسطة DRX. تم ترسيب مركب PANI / CNT الثاني عن طريق قياس الفولتمتر الدوري (التدوير) على أكسيد قصدير الإنديوم (ITO). تتميز بمقياس الفولتمتر الدوري والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS).

**الكلمات المفتاحية:** بوليأنيلين، الأنابيب النانوية الكربونية، البلورة الكهربائية، تيلورايد الكادميوم، الأفلام المركبة