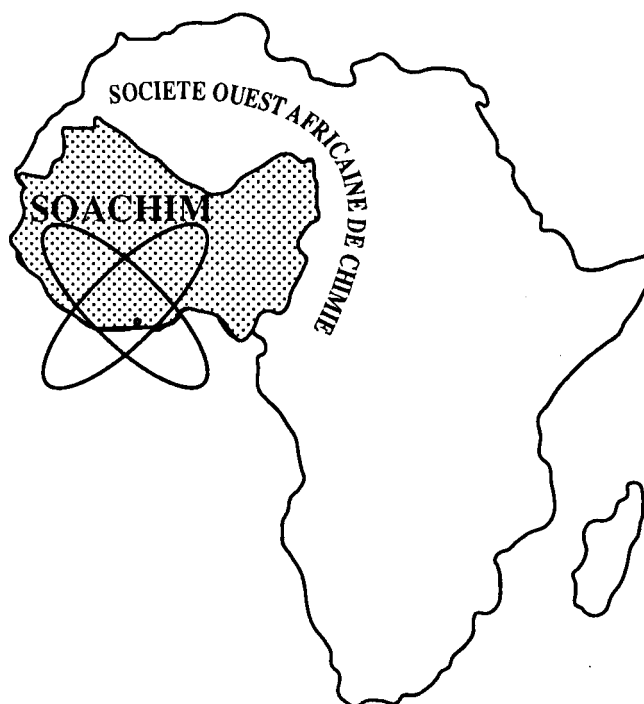


Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.
Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

17^{ème} Année, Décembre 2012, N° 034



Site Web: <http://www.soachim.org>

Application des polymères conducteurs à la lutte contre la corrosion du fer

**Abdou Karim Diagne Diaw¹, Abdou Aziz Diagne^{1,2}, Modou Fall^{1*}, Diariatou Gningue Sall¹,
Makhtar Guène¹ et Birame Boye^{1,3}**

¹ *Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyses Environnementales - Département de Chimie,
Faculté des Sciences et Techniques – Université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal).*

² *UFR MPCI, Université Alioune Diop, Bambey, Sénégal.*

³ *MBI-CONSULTING Barcelona, R+D+5i & International Coopération, c. Lorda 2 Baixos, 08035,
Barcelona.*

(Reçu le 05/ 10/2011 – Accepté après corrections le 15 /09/2012)

Résumé : L'électropolymérisation du 3-méthoxythiophène sur des électrodes de fer est réalisée par voie électrochimique, en milieu micellaire anionique (ajout de dodécylsulfate de sodium) et en présence de faibles quantités de bithiophène comme électrocatalyseur. Après quelques cycles de balayage, la surface du fer est entièrement recouverte par un film électroactif et adhérent de polymères composites. La réaction d'oxydation du fer n'est plus détectée. Le poly(N-phénylpyrrole) a été obtenu en milieu acétonitrile, sur des surfaces de fer prétraitées. Les films ont été caractérisés par voie électrochimique et par spectroscopie XPS. Des tests de corrosion dans une solution aqueuse de NaCl (concentration voisine de celle de l'eau de mer) ont été réalisés. L'électrode de fer recouverte de poly(3-méthoxythiophène) ou de poly(N-phénylpyrrole) montre une baisse très importante des densités de courant de corrosion, comparée aux échantillons non traités et à ceux traités à l'acide nitrique, indiquant que les films polymères freinent la corrosion marine et atmosphérique du fer.

Mots-clés: méthoxythiophène, phénylpyrrole, électropolymérisation, milieu micellaire, corrosion.

Application of conducting polymers in iron corrosion prevention

Abstract: The electrochemical polymerization of 3-methoxythiophene on iron electrodes was achieved in an anionic aqueous micellar medium (addition of sodium dodecylsulfate), in the presence of bithiophene, as the electrocatalyst. After few scans, the iron electrode is entirely covered by an electroactive and adherent composite polymer film. The iron oxidation reaction is no longer noticeable. Polyphenylpyrrole was obtained in acetonitrile, on pretreated iron surfaces. The films were characterized by cyclic voltammetry and XPS spectroscopy. Corrosion tests were performed on an aqueous solution of NaCl (at a concentration close to that of seawater). The iron electrode, covered by poly(3-methoxythiophène) or poly(N-phenylpyrrole), shows an important decrease in the corrosion current densities when compared to untreated samples and to those treated with nitric acid, indicating that these polymer films prevent the marine and atmospheric corrosion of iron.

Key-words: methoxythiophene, phenylpyrrole, electropolymerization, micellar media, corrosion.

* Auteur correspondant : modou.fall@ucad.edu.sn

1. Introduction

Les polymères conducteurs (PC), étudiés depuis quelques décennies, ont connu un développement fulgurant à cause de leurs multiples applications possibles, allant des revêtements antistatiques ^[1] aux matériaux moléculaires sophistiqués tels que les composants électroniques organiques ^[2,3], les électrodes modifiées ou les capteurs ^[4-5]. Parmi ces polymères conducteurs, le polypyrrole et le polythiophène ainsi que leurs dérivés ont été particulièrement étudiés, en raison de la grande stabilité des noyaux thiophénique et pyrrolique. Grâce à la souplesse de la structure moléculaire, plusieurs substituants peuvent être greffés sur les squelettes. La synthèse de ces PC a été réalisée de façon satisfaisante par voie électrochimique en milieux organique, aqueux et micellaire (présence de divers surfactants) sur différents substrats.

L'électropolymérisation des films de polymères conducteurs sur des métaux oxydables, en utilisant comme molécules monomères le pyrrole, le thiophène ou l'aniline, a été envisagée par de nombreux auteurs ^[6-9]. En effet, la forte toxicité des bains de chrome VI, traditionnellement utilisés dans la lutte contre la corrosion du fer, a conduit les industriels à chercher des procédés de substitution à ces traitements de conversion. Dans cette perspective, le procédé de dépôt d'un polymère par voie électrochimique est apparu très attrayant et peut s'insérer facilement dans une ligne de production par électrolyse de tôles électrozinguées, sans grandes modifications des lignes de fabrication ^[7]. Le pyrrole présente indéniablement de nombreux avantages pour une application industrielle : non-toxicité, potentiel d'oxydation peu élevé ($\sim 0,7$ V), électropolymérisation réalisable en milieu aqueux avec une très bonne solubilité du monomère dans l'eau ($\sim 0,8$ M) et la possibilité d'utilisation d'une large gamme de pH (entre 4 et 8) ^[7]. L'électropolymérisation du thiophène sur substrats oxydables s'avère être une entreprise plus délicate. En effet, le thiophène est caractérisé par un potentiel d'oxydation très élevé (~ 2 V/ECS dans l'acétonitrile ^[10]) et une très faible solubilité dans l'eau. Pour surmonter ces difficultés, nous avons choisi de travailler en milieux aqueux micellaires, comprenant divers tensioactifs (anioniques, neutres ou non ioniques), afin d'augmenter la solubilité et de modifier les propriétés de l'interface métal-solution ^[11,12]. De plus, en greffant à la molécule de thiophène ou de pyrrole un substituant très électrodonneur (groupes méthoxy ou phényle), il est possible d'abaisser encore le potentiel d'oxydation ^[10,11]. Nous avons ainsi pu, dans nos travaux

précédents, réaliser l'électropolymérisation du 3-méthoxythiophène (MOT) et du N-phénylpyrrole en milieu aqueux micellaire ^[12-19].

Dans ce travail, nous présentons l'électrosynthèse du poly(3-méthoxythiophène) (PMOT) en milieu aqueux micellaire et celle du poly(N-phénylpyrrole) (PΦP) en milieu acétonitrile sur platine et sur fer. Les films obtenus seront caractérisés par voie électrochimique et spectroscopique, et leurs propriétés anticorrosives étudiées.

2. Partie expérimentale

L'électrosynthèse du PMOT a été réalisée dans une solution aqueuse contenant 0,1 M MOT + 10^{-3} M bithiophène (BT) + 0,1 M LiClO₄ + 0,1 M SDS dans un mélange à 6 % n-butanol + 94 % eau (vol/vol). Le n-butanol est un cotensioactif, alors que le bithiophène joue le rôle d'électrocatalyseur. Les propriétés électrochimiques du PMOT ont été étudiées sur un film électrosynthétisé par voltammétrie cyclique sur un disque de Pt de diamètre 1 cm. La préparation de la solution micellaire, l'électrosynthèse et la purification des films de PMOT ainsi que les mesures électrochimiques ont été précédemment décrites ^[19-20].

L'électrodéposition du poly(N-phénylpyrrole) a été réalisée dans une solution contenant 0,1 M de trifluorométhanesulfonate de tétrabutylammonium (Bu₄NCF₃SO₃) et 0,1 M de monomère dissous dans l'acétonitrile.

L'électrode de travail est soit un disque de platine (diamètre 5 mm), soit une plaque rectangulaire de fer (1 x 4 cm²). Avant toute utilisation, l'électrode de fer est traitée à l'acide nitrique (10%). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE, +242 V/ENH). Les films ont été électrodéposés par les méthodes potentiodynamique, potentiostatique ou galvanostatique, et caractérisés par spectroscopie XPS.

3. Résultats et discussion

3.1. Electrodéposition du PMOT

En effectuant plusieurs cycles de balayage entre -0,4 et 1,3 V/SCE à $V = 100$ mV s⁻¹, dans le milieu micellaire, nous observons la formation d'un film électroactif sur l'électrode de platine (**figure 1-A**). Le voltammogramme montre deux pics anodiques et deux pics cathodiques. On observe un léger décalage des potentiels des pics d'oxydation vers des valeurs plus élevées et de ceux des pics de réduction vers des valeurs plus faibles quand le nombre de cycles augmente. On estime la position des deux pics anodiques en moyenne à 0,05 et 0,5

V/SCE, respectivement, et celle des deux pics cathodiques en moyenne à 0,1 et 0,3 V/SCE, respectivement. Ces pics sont dus aux processus de dopage (oxydation) et de dédopage (réduction) des oligomères formés sur l'électrode. Les allures générales des voltammogrammes en présence et en l'absence de bithiophène sont similaires. L'addition de 10^{-3} M de BT entraîne un abaissement du potentiel d'oxydation du MOT de 1,2 à 1,05 V/SCE. L'effet électrocatalytique du bithiophène est confirmé par le fait qu'en mode potentiostatique, à $E = 1,05$ V/SCE, aucun film ne peut être obtenu en l'absence de BT, alors qu'en présence de BT, les densités de courant deviennent très élevées et le film croît assez rapidement.

L'électrodéposition du PMOT a également été réalisée sur fer, mais en présence de BT uniquement (**figure 1-B**). Au premier cycle de balayage, on observe un large pic à environ 0,2 V/SCE, dû à la l'oxydation du fer ^[21,22]. Aux potentiels plus élevés ($\sim 1,1$ V/SCE), le monomère s'oxyde, et une première couche de polymère recouvre l'électrode. Lors du balayage retour, le polymère précédemment formé se réduit. La corrosion du fer est atténuée dans les cycles de balayage suivants. Après 5 cycles, l'électrode de fer est entièrement recouverte

et totalement passivée. Le pic d'oxydation du fer disparaît et les voltammogrammes sont maintenant similaires à ceux enregistrés sur platine : les deux paires de pics anodiques et cathodiques, précédemment attribuées aux processus de dopage et dédopage des films apparaissent pratiquement aux mêmes potentiels.

3.2. Electrodéposition du PΦP

La **figure 2** montre les voltammogrammes de l'électrodéposition des films de PΦP sur Pt et sur fer. On note, pour les films obtenus sur le platine, un pic anodique, à $\sim 0,7$ V/SCE, correspondant au dopage du film, et un pic cathodique, apparaissant vers 0,55 V/SCE, attribué au dédopage du film. L'électrodéposition a également été réalisée sur fer. Dans le premier cycle de balayage, une large bande due à la corrosion du fer apparaît. Après cinq cycles, ce pic disparaît et la densité de courant augmente régulièrement. La corrosion du fer est fortement atténuée car l'électrode est entièrement recouverte par le film et par conséquent passivée. Les pics anodiques notés entre 0,4 et 0,8 V/ECS sont attribués aux phénomènes de dopage du polymère.

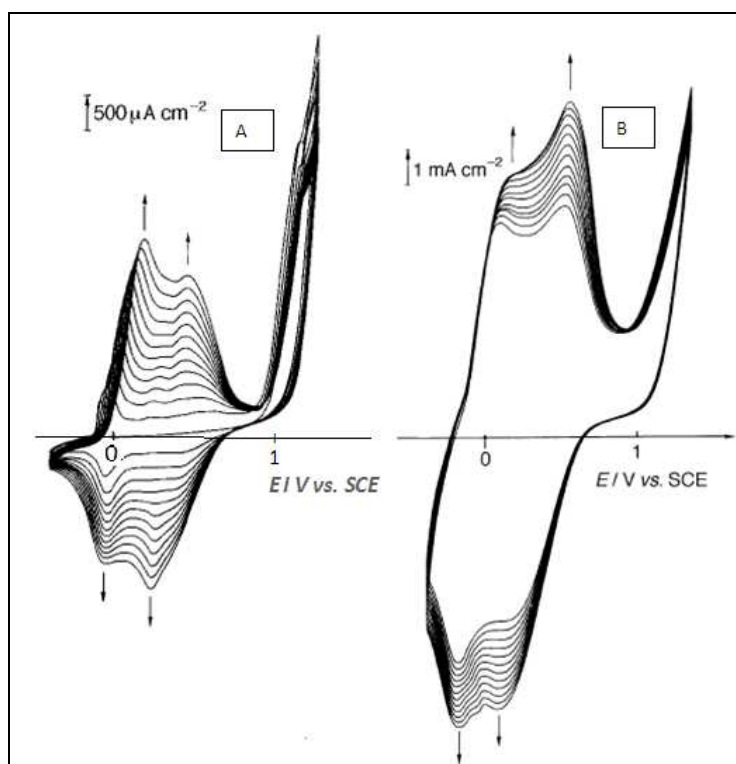


Figure 1: Voltammogramme de l'électrosynthèse de film de PMOT-BT en milieu aqueux micellaire (0,1 M LiClO₄ + 0,1 M SDS + 6 % n-butanol + 0,1 M MOT + 10^{-3} M BT) sur électrode de Pt (A) et de fer après 15 cycles (B). Vitesse de balayage : 100 mV s^{-1} .

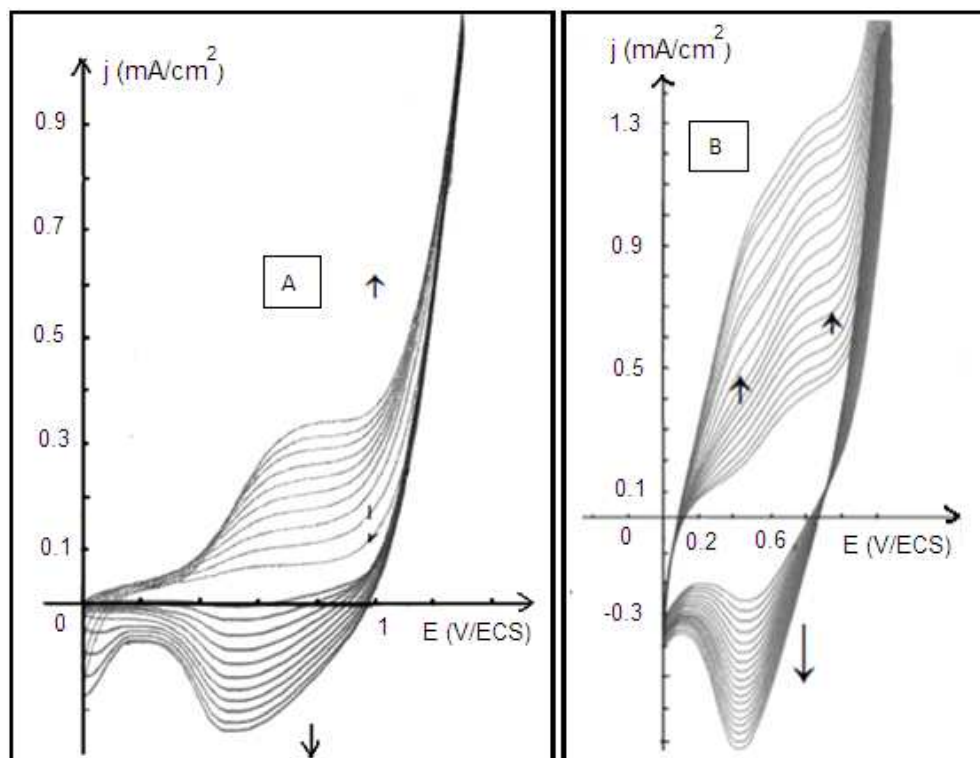


Figure 2: Voltammogrammes de l'électropolymérisation du N-phénylpyrrole (0,1 M) dans une solution d'acétonitrile contenant $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 0,1 M sur électrode de Pt (A) et de fer après 5 cycles (B). Vitesse de balayage : 100 mV s⁻¹.

Dans la partie cathodique, on observe un pic dû à la réduction du polymère (dédopage). Les voltammogrammes après 5 cycles sont pratiquement similaires à ceux obtenus sur platine. L'électrodéposition du PΦP sur fer est donc réalisable sans électrocatalyseur, contrairement au cas du PMOT. Les courbes de la **figure 2** montrent que les densités de courant sont plus élevées pour les films de PΦP sur fer. Ce phénomène, également observé dans le cas du PMOT, montre que les films électrodéposés sur fer sont plus conducteurs que ceux obtenus sur platine, à cause probablement de la présence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le film.

3.3. Propriétés électrochimiques des films de PMOT et de PΦP

Les propriétés électrochimiques de films de PMOT et de PΦP, électrosynthétisés par la méthode potentiodynamique (20 cycles) sur Pt et sur Fe, ont été étudiées dans une solution aqueuse de LiClO_4 0,3 M et dans une solution d'acétonitrile contenant $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 0,1 M, respectivement (**figure 3**). Les voltammogrammes montrent des pics redox intenses et relativement réversibles. Les pics anodiques sont localisés à 0,35 - 0,45 V/SCE (PMOT) et à 0,70 V/SCE (PΦP) selon la vitesse de balayage, alors que les pics cathodiques apparaissent vers 0,20 - 0,25 V/SCE (PMOT) et à 0,55 V/SCE (PΦP). La position de ces pics ne

semble pas affectée par le substrat, ce qui confirme la passivité du fer recouvert par les films. Les intensités de pic varient linéairement avec la vitesse de balayage. Ce résultat montre que les processus de dopage sont essentiellement contrôlés par la réaction redox intervenant à la surface de l'électrode [23,24]. Enfin les densités de courant sont bien plus élevées pour les films de PMOT, qui seraient donc plus épais et/ou plus conducteurs que ceux de PΦP.

3.4. Caractérisation par spectroscopie XPS

Les spectres XPS de films de PMOT montrent que les signaux des différents atomes (carbone, soufre, oxygène, chlore, etc.) sont très similaires à ceux obtenus pour les films de PMOT électrosynthétisés en l'absence de BT. Le **tableau I** présente les rapports des aires caractéristiques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux signaux du soufre et du fer. L'analyse des signaux S2p montre quatre composantes: les deux premières à 164,2 (SI) et à 165,1 eV (SII) sont dues aux atomes de soufre des noyaux thiophéniques non chargés, alors que la troisième composante (SIII) apparaissant entre 167,2-167,7 eV est attribuée aux atomes de soufre sur des noyaux chargés. Enfin le dernier pic (SIV) apparaissant à environ 168 eV correspond au soufre du SDS. Nous pouvons constater que SIII et SIV ont des aires relatives plus

importantes dans les spectres des films électrodéposés sur fer. Le PMOT obtenu sur l'électrode de fer est donc plus oxydé que celui obtenu sur Pt.

Dans le cas des films déposés sur électrode de fer, l'étude du signal du fer (**figure 4**) indique la présence, après déconvolution, d'un pic à 711,5 eV pour le PMOT oxydé et de deux pics à 711,4 et 709,7 eV pour le PMOT réduit. Le pic situé vers 711,4-711,5 eV peut être attribué aux ions Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} [22,25], susceptibles de se former au début

du processus d'électrodéposition, lorsque l'électrode n'est pas encore entièrement recouverte par le film. L'emprisonnement de ces ions ferreux et ferriques dans les films oxydés permet d'expliquer les forts taux de dopage obtenus pour les films de PMOT déposés sur fer. En fait, on peut admettre qu'une grande partie des ions DS^- et ClO_4^- retenus dans ces films agissent comme contre-ions. Par ailleurs, la présence de teneurs importantes en sodium confirme la présence de concentrations élevées de SDS dans ces films oxydés.

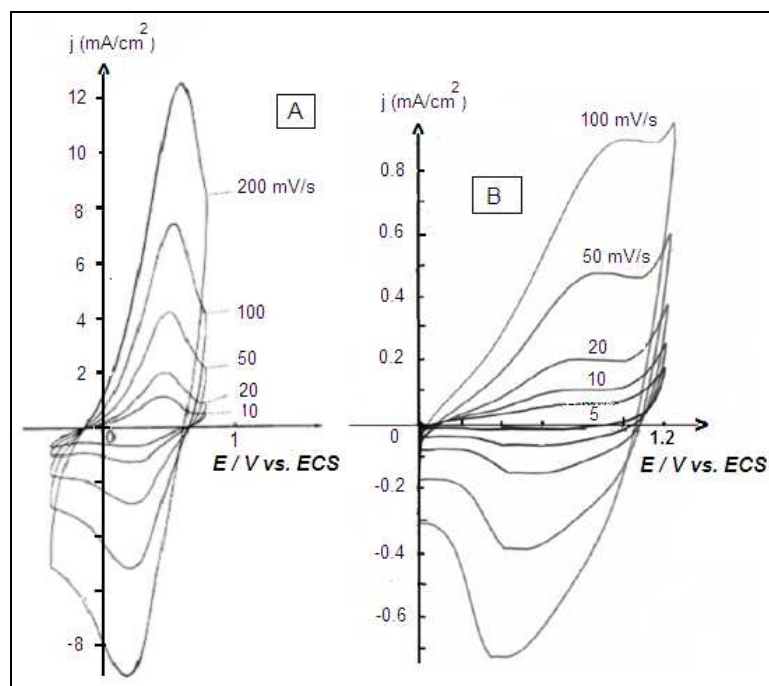


Figure 3 : Electroactivité d'un film de PMOT dans une solution aqueuse de LiClO_4 0,3 M (A) et d'un film de PFP dans une solution de $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 0,1 M dans l'acétonitrile (B). Les films ont été électrodéposés sur Fe par voltammétrie cyclique (20 cycles).

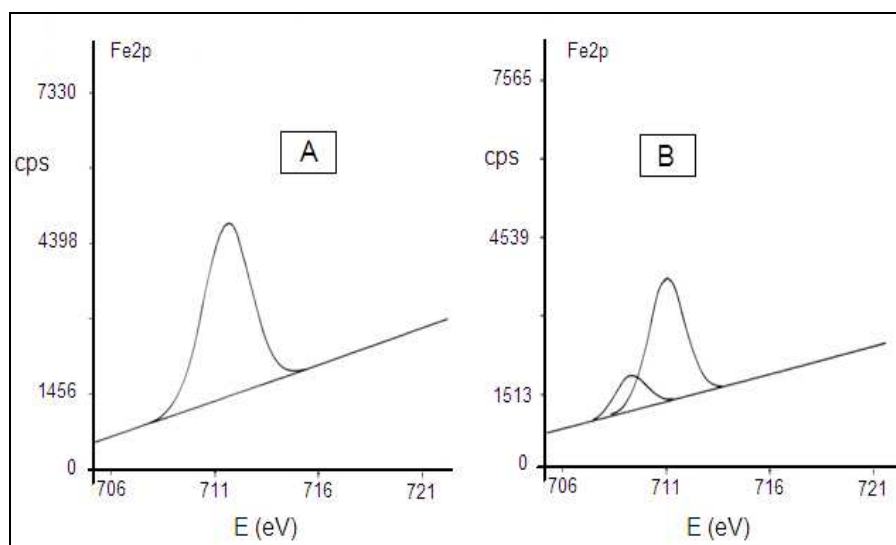


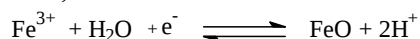
Figure 4: Signaux XPS du fer dans les films de PMOT à l'état oxydé (A) et à l'état réduit (B) obtenus sur l'électrode de fer.

Tableau I: Rapports des aires des signaux des différents atomes sur les spectres XPS du PMOT

	PMOT	$\frac{A_{C285}}{A_{Ctot}}$ ^a	$\frac{A(SI+SII)^b}{A(Stot)}$	$\frac{A(SIII)}{A(Stot)}$	$\frac{A(SIV)}{A(Stot)}$	$\frac{A(Na)}{A(Stot)}$	$\frac{A(Cl)}{A(Stot)}$	τ^c (%)	ρ^d (%)
Pt	Oxydé	0,590	0,711	0,289	0,104	0,015	0,209	32	90
	Neutre	0,612	0,958	0,042	0,021	0,025	0,028	5	
Fe	Oxydé	0,815	0,675	0,325	0,152	0,102	0,251	40	59
	Neutre	0,647	0,825	0,175	0,087	0,133	0,08	16	

^a Ctot = somme des aires des signaux du carbone; ^b Stot = somme des aires des signaux du soufre thiophénique (SI+SII+SIII) (voir texte); ^c Taux de dopage : $\tau = 100 \times (ACl + ASIV)/(ASI + ASII + ASIII)$; ^d Rendement d'électropolymérisation : $\rho = (1 - \tau) \times \text{masse effective du film} / \text{masse théorique}$.

Le pic apparaissant à 709,7 eV seulement dans le spectre du PMOT neutre correspond à des oxydes ferreux (FeO) [25]. Ces derniers sont probablement formés lors de la réduction électrochimique de l'échantillon, suivant la réaction:



L'absence de pic dans les films de PMOT (oxydé et réduit) attribuables au fer métallique (autour de 705 eV) [22,25], montre que la surface du métal est entièrement recouverte par le film. Le rendement d'électrosynthèse (ρ) du PMOT obtenu en présence de BT est plus élevé que celui du PMOT obtenu en l'absence de BT (81,5 % [12]). Ce résultat est en complet accord avec les données de l'étude électrochimique et confirme donc l'hypothèse du rôle électrocatalytique du BT. Par contre, la valeur de ρ est plus faible pour les films de PMOT électrodéposés sur fer que pour ceux préparés sur Pt. Cependant, dans le cas des films obtenus sur Fe, il n'est pas aisé de quantifier la part de la charge passée qui a servi à dissoudre le fer. Une partie des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} est retenue dans le film, mais une autre reste en solution.

Les électrodes de Pt et de Fe, recouvertes de PΦP, électrodéposé à potentiel constant ($E = 1,3$ V/SCE, $t = 5$ min), ont également été analysées par spectroscopie XPS. Les spectres révèlent des pics caractéristiques du Fe, O, C, S, N, confirmant la formation de films de PΦP dopés par les anions $CF_3SO_3^-$. La déconvolution du signal du carbone montre les mêmes espèces. Les structures des films électrodéposés sur fer et sur platine sont donc similaires. Le spectre C1s montre quatre pics. Le premier apparaissant à 285 eV correspond aux atomes de carbone aromatiques et aliphatiques (C-C, C=C). Le second pic visible à 286 eV est dû aux atomes de carbone liés à l'azote (C=N et C-N⁺). Les pics apparaissant à 288 eV peuvent être attribués aux carbones des groupements C=O, indiquant une certaine dégradation du film et une possible contamination de la surface par le CO₂ de l'air [26,27].

3.5. Tests de corrosion

Pour étudier la capacité des films à réduire la corrosion du fer, nous avons réalisé des tests de corrosion par la méthode de polarisation potentiodynamique pour l'électrode de PΦP, dans un domaine de potentiel où les phénomènes de dopage et de dédopage sont inexistants. La corrosion du fer prédomine donc. Dans le cas du PMOT, la corrosion du fer est étudiée en mode potentiostatique ($E = 450$ mV/s pendant 6 min.). Nous avons utilisé une solution aqueuse de NaCl dont la concentration est voisine de celle de l'eau de mer (3%). Les tests ont été réalisés sur trois échantillons d'électrodes de fer : fer brut, fer traité à l'acide nitrique 10% et fer traité à l'acide nitrique et recouvert de film de PΦP électrodéposé à $E = 1,2$ V/ECS pendant 7 min. (**figure 5-A**) ou de PMOT obtenu à $E = 1$ V/SCE pendant 5 min. (**figure 5-B**). Les courbes obtenues montrent que les densités de courant sont beaucoup plus faibles pour les électrodes modifiées. Ces résultats indiquent que les films de PΦP et PMOT constituent des barrières qui freinent la dissolution du fer et jouent donc un rôle protecteur contre la corrosion marine ou atmosphérique du fer.

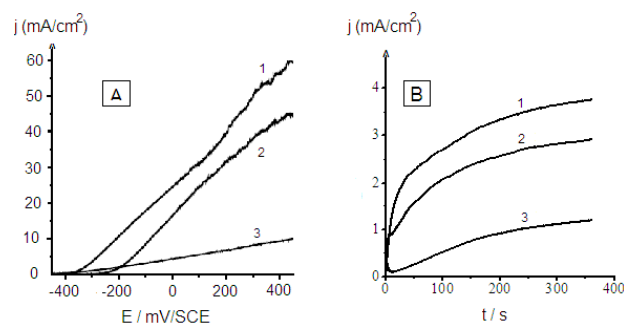


Figure 5 : Courbes de polarisation d'un échantillon fer non traité (1), d'un substrat traité à l'acide nitrique 10 % (2) et d'un substrat traité par HNO₃ 10 % et recouvert de film (3). A: PΦP et B: PMOT.

4. Conclusions

Nous avons pu réaliser dans ce travail l'électrodéposition du poly(N-phénylpyrrole) et du poly(3-méthoxythiophène) sur fer, après prétraitement du substrat par de l'acide nitrique. Les films de polymères sont fortement adhérents et peuvent constituer des barrières freinant la corrosion du fer. La couverture totale du fer, prouvée par les caractérisations électrochimiques et XPS, est obtenue après seulement quelques cycles. La vitesse de dissolution du fer dans une solution de NaCl dont la concentration est voisine de celle de l'eau de mer, est considérablement diminuée si les électrodes sont recouvertes par ces films.

Remerciements : Les auteurs remercient le Ministère Français de la Coopération (Projet Campus 94/1387) et l'Académie des Sciences du Monde en Développement (TWAS Research Unit No. 07-079 LDC/CHE/AF/AC) pour leur soutien financier.

Bibliographie

- [1] Dietrich M., Heinze J., Schmidtberg W., Heywang G., Jonas F., Brevet Européen, Bayer AG, 339340 (1988).
- [2] Koezuka H., Tsumura A., Ando T., Synth. Met.(1987) 18, 699-704.
- [3] Wanqin W., Demei Y., Feng T., J. Lumin. (2010) 130, 494-497.
- [4] Piro B., Pham M.C., Ledoan T., J. Biomed. Mater. Res. (1999) 46, 566-572.
- [5]. Kindschy L.M. and Alocilja E.C., Sensors (2007) 7, 1630-1642.
- [6] Hiller M., Kranz C., Huber J., Bäuerle P., Schuhmann W., Adv. Mater. (1996) 8, 219-222.
- [7] Lacaze P.-C., Lacroix J.-C., Chane Ching K., Aeiya S., l'actualité chimique (2008) 320-321, 90-91.
- [8] Petitjean J., Tanguy J., Lacroix J.-C., Chane-Ching K.I., Aeiya S., Delamar M., P.-C. Lacaze, J. Electroanal. Chem. (2005) 581, 111-121.
- [9] Rohwerder M., Michalik A., Electrochim. Acta (2007) 53(3), 1300-1313.
- [10] G .Tourillon, in "Handbook of Conducting Polymers", Skotheim TA Ed, Marcel Decker (1986) 294, New York.
- [11] Diaw A.K.D., Yassar A., Gningue-Sall D. and Aaron J.-J., ARKIVOC (2008) xvii, 122-144.
- [12] Modou Fall, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 2001.
- [13] Fall M., Aaron J.-J., Sakmeche N., Dieng M.M., Jouini M., Aeiya S., Lacroix J.-C., Lacaze P.-C., Synth. Met. (1998) 93, 175-179.
- [14] Fall M., Aaron J.-J., Dieng M.M., Jouini M., Aeiya S., Lacroix J.-C., Lacaze P.-C., J. Chim. Phys. (1998) 95, 1559-1562.
- [15] Fall M., Aaron J.-J., Dieng M.M., Aeiya S., Lacaze P.-C., Synth. Met. (2001) 118(1-3), 149-155.
- [16] Gningue Sall D., Fall M., Dieng M.M., Aaron J.-J., Lacaze P.-C., Phys. Chem. Chem. Phys. (1999) 1, 1731-1734.
- [17] Fall M., Aaron J.-J., Gningue-Sall D., J. Fluoresc.(2000) 10(2), 107-111.
- [18] Diaw A.K.D., Gningue-Sall D. and Aaron J.-J., Synth. Met. (2011), 161, 1483-1495.
- [19] Gningue-Sall D., Fall M., Dieng M.M., Aaron J.-J., Lacaze P.-C., Phys. Chem. Chem. Phys. (1999), 1, 1731-1734.
- [20] Diaw A.K.D., Gningue-Sall D., Fall M., Dieng M.M., Aaron J.-J., Bull. Chem. Soc. Ethiop. (2008) 22(3), 403-413.
- [21] Bazzoui E.A., Aeiya S., Lacaze P.-C., Synth. Met. (1996) 83, 159-165.
- [22] Ferreira C.A.; Aeiya S., Aaron J.-J., Lacaze P.-C., Electrochim. Acta (1996) 41, 1801-1909.
- [23] Sackmeche N., Bazzoui E.A., Fall M., Aeiya S., Jouini M., Aaron J.-J., Lacaze P.-C., Synth. Met. (1997), 84, 191-192.
- [24] Ferreira C.A.; Aeiya S., Delamar M., Lacaze P.-C., Surface Inter. Anal. (1993) 20, 749-754.
- [25] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. J. Chastain, Minnesota, 1992.
- [26] Omastova M., Trchova M., Pionteck J., Prokes J., Stejskal J., Synth. Met. (2004), 143 153.
- [27] Boukerman K., Omastova M., Fedorko P., Chehimi M.M., Applied Surface Science (2005), 249 303.