

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA-*



*Faculté des sciences Appliquées
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES*

MÉMOIRE

En vue de l'obtention

***DU DIPLÔME DE MASTER EN GENIE DES PROCÉDES DE
L'ENVIRONNEMENT***

Thème

***Elaboration d'un matériau d'électrode à base
Or/ polymère/ PbO₂***

Présentés par :

**ZATIT ZINEB
OUDDANE MOUNA**

Encadré par :

Dr. SELLOUM Djamel

Soutenu le : 06 / 07 / 2019

Devant le Jury

**Dr. Henni Abdellah MCA
Dr. Zoubidi Chahinaz MCA**

Année universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie DIEU qui a illuminé mon chemin et qui m'a armé de courage pour achever mes études et donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience, d'aller jusqu'au bout du rêve et la volonté de mener à terme le présent travail.

Nos remerciements vont particulièrement à notre encadreur Dr. "Selloum Djamel " pour la confiance et l'intérêt qu'il nous a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide précieuse et ses conseils pertinents.

Nous tient à remercier également les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger notre travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de nos remerciements anticipés.

J'adresse mes très sincères remerciements à " Boushaala Ali" personnel de la bibliothèque universitaire centrale Pour son aide à nous.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'épanouissement de ce travail, et à tous nos amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

A ma mère

zineb



Dédicaces

*A mon père et ma mère
et mes frères et mon mari
et tous ceux qui m'aiment,
grâce a eux sont arrivés ici*

Mouna



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I :GENERALITES ET DEFINITIONS

I.1 Généralités sur les électrodes modifiées :	1
I.1.1. Introduction :	1
I.1.2 Définition :	1
I.1.3. Type des électrodes modifiées :	1
I.1.3.1. Electrodes modifiées par un film métallique :	1
I.1.3.2. Electrodes modifiées par un film de polymères :	1
I.1.3.3. Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques :	2
I.1.3.3.1. Méthode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique : 2	
I.1.3.3.2. Méthode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique	2
I.1.4. Application des électrodes modifiées	2
I-2 Généralités sur le plomb et ses oxydes	3
I.2. Le plomb et ses oxydes	3
I.2.1. Le plomb	3
II.2.2. Le bioxyde de plomb PbO_2	3
a) Structure de αPbO_2	4
b) Structure de βPbO_2	5
I.2.3. Les facteurs susceptibles d'influencer la morphologie	7
I.2.4. Activité électrochimique du bioxyde plomb	7
I.2.5. Comportement de α et βPbO_2 en réduction cathodique	9
Mécanismes proposés	9
I.2.6. Caractérisations physico-chimiques de PbO_2	10
I.2.7. Propriétés des semi-conducteurs	12
I.2.8. Hydratation en surface des particules de dioxyde de plomb	13
I.2.9. Du dégagement d'oxygène sur le dioxyde de plomb	14
I-2-10-Applications de PbO_2 :	14

<i>I.3. Généralité sur les polymères organiques conducteurs :</i>	14
<i>I.3.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs :</i>	14
<i>I.3.2. Définition :</i>	15
<i>I-3-3-Les grandes familles des polymères organiques conducteurs</i>	15
<i>I.3.4. Types de polymères conducteurs :</i>	16
<i>I.3.4.1. Polymère conducteur électronique</i>	16
I.3.4.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	16
I.3.3.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	16
<i>I.3.4.2. Polymères conducteurs ioniques</i>	16
<i>I.3.5. Méthodes de synthèse de polymères :</i>	17
<i>I.3.5.2..Polymérisation électrochimique :</i>	17
I.3.5.2.1. Synthèse du polymère par voie cathodique :	17
I.3.5.2.2.Synthèse du polymère par voie anodique:	18
<i>I.3.6. Les facteurs influents sur la polymérisation:</i>	18
<i>I.3.6.1.La nature des électrodes (L'électrode de travail):</i>	18
<i>I.3.6.2 Le milieu électrolytique</i>	19
<i>I.3.6.3 Potentiel de formation</i>	19
<i>I.3.6.4 Le choix du mode de synthèse</i>	19
<i>I.3.6.5. Influence du substrat et de sa réactivité</i>	19
<i>I.3.7. Application des polymères conducteurs</i>	20
<i>I.4. Polyaniline :</i>	22
<i>I.4.1. Généralités :</i>	22
<i>I.4.2. Structure de polyaniline</i>	22
<i>I.4.3. Synthèse</i>	24
<i>I.4.3.1. Synthèse chimique</i>	24
<i>I.4.3.2.Synthèse électrochimique</i>	25
<i>I.4.4.Mécanisme de conduction de la polyaniline</i>	25
<i>I.4.4.1.Conduction électronique</i>	25
<i>I.4.4.2. Dopage de la polyaniline</i>	25
<i>I.4.5.Quelques propriétés de la PANI</i>	27

a) Les propriétés électriques.....	27
b) Les propriétés optoélectroniques.....	27
c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion	28
I.5. L'électrodéposition :	29
I.5.1. Définition.....	29
I.5.3. Mécanisme d'électrodéposition.....	29
I.5.3.1. Le transfert de masse	29
I.5.3.2. Le transfert de charge.....	30
I.6. électropolymérisation	30
I.6.1. Définition.....	30
I.6.2. Mécanisme d'électropolymérisation	30
I.6.2-1. Electro polymérisation d'un film de polymère :	31
I.6.2-2. Electro polymérisation d'un film de polyaniline:	32
I.6.5. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	32
I.7. Les batteries a base bioxyde de plomb PbO_2	33
I.7.1. Introduction.....	33
I.7.2. Gaston Planté - L'inventeur de la batterie au plomb	33
I.7.3. Développement de nouvelles technologies pour la fabrication de batteries au plomb	34
I.7.4. Premières applications de batteries au plomb dans la vie humaine	35
I.7.5. Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui	36
I.7.6. Constitution de la batterie au plomb.....	37
I.7.7. Principe électrochimique de batterie au plombe	38
I.7.8. Etudes du plomb à l'électrode négative	39
I.7.9. Etudes du dioxyde de plomb à l'électrode positive	40
Référence	41

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1.1. Introduction :	48
II.1.2. Principe de la méthode :	48
□ Expression mathématique du courant et du potentiel de pic :	49

□ Critères de discrimination entre les différents systèmes mécanismes électrochimiques:	50
II.1.3. Avantages de la méthode :	50
II.2. Chronoampérométrie :	51
II.4. Impédance électrochimique :	52
II.4.1. Principe de la méthode :	53
II.4.2. Avantages de la méthode	55
II.5. montage à trois électrodes :	55

CHAPITRE III: RESULTATE ET DISSCOUSION

Introduction :	58
III-1-Etude de l'électrodéposition de PbO_2 sur Or :	58
III-1-1- Essai à blanc :	58
III-1-2- Etude de l'électrodéposition de PbO_2 par voltammétrie cyclique :	59
III-1-2-1 : Synthèse électrochimique du bioxyde de plomb	59
III-1-3-Effet de la concentration :	60
III-1-4- Effet de pH:	60
III-1-4-Effet de vitesse de balayage :	61
III-2-Electrocopolymérisation de l'aniline	64
III-2-1- Electrocopolymérisation du monomère (aniline) par Voltampérométrie cyclique .	64
III-2-3 Electrocopolymérisation de l'aniline sur Or par Chronoampérométrie	67
1-Dépôt direct de PbO_2 :	68
2-Dépôt indirect de PbO_2	69
III.3.Caractérisation des électrodes par Spectroscopie d'impédance	70
III.4. Applications des électrodes modifiées Or/PANI/ PbO_2 direct et indirect comme cathode dans les batteries au plomb :	71
Conclusion :	72

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

Liste des figures

Figure I.1 Techniques de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de palladium. (A) Réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une procédure d'échange d'ions	02
Figure I.2 Schéma représentatif de la structure de α PbO ₂ .	05
Figure I.3 Schéma représentatif de la structure de β PbO ₂	06
Figure I.4 Schéma de la texture de la matière active positive.	06
Figure I.5 Effet de la température sur la morphologie du PbO ₂ : (a) 25 °C, (b) 40 °C et (c) 75°C. Dépôts à 20 mA/cm ² dans Pb(CH ₃ SO ₃) ₂ 0,5 M + CH ₃ SO ₃ H 0,5 M. [Li09].	07
Figure I.6 Schéma de la structure de α -PbO ₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb	11
Figure I.7 Schéma de la structure de α -PbO ₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb	12
Figure I.8 Resistivity (r), mobility (m) and carrier density (n) of a-PbO ₂ and b-PbO ₂ vs film thickness	13
Figure I.9 Structure de quelques polymères organiques conducteurs	16
Figure I.10 Procédé d'électropolymérisation typique: on montre la polymérisation anodique d'un polymère insoluble	18
Figure I.11 a) Afficheur souple, b) : Cellules solaires flexibles, c) : Transistor souple a effet de champ organique.	21
Figure I.12 Schéma d'une cellule typique de l'OLED	22
Figure I.13 : Structure de polyaniline	23
Figure I.14 Formule générale pour différentes formes de base de polyaniline.	23
Figure I.15 : Formation du sel d'éméraldine lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.	26
Figure I.16 Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base	26

Figure I.17 Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique	28
Figure I.18 Schéma Général de l'électropolymérisation par voie anodique (avec X=NH, S ou O).	31
Figure I.19 (a) Portrait de Gaston Plante'; (b) le premier accumulateur au plomb rechargeable comprenant une série de neuf cellules connectées en parallèle.	34
Figure I.20 Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb	37
Figure I.21 Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)	37
Figure I.22 Vue éclatée d'une batterie de démarrage	38
Figure I.23 Cellule électrochimique de base	39
Figure I.24 : Photographie par microscopie électronique à balayage du dépôt de plomb formé sur carbone vitreux réticulé après charge de la cellule à 20 mA/cm ² pendant 3h. [Haz05]	39
Figure II.1 L'allure générale de la courbe voltamètre cyclique et ses grandeurs Caractéristiques	48
Figure II.2 comprend trois zones distinctes	51
Figure II.3 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement	53
Figure II.4 Circuit électrique équivalent de Randles	54
Figure II.5 Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.	54
Figure II.6 Cellule d'électropolymérisation à trois électrodes.	56
Figure III.1 : Voltammétrie Cyclique dans une solution de KCl 0.4M sur une électrode d'Or	58
Figure III.2: Voltammétrie Cyclique qui présente l'électrodéposition de PbO ₂ dans une solution aqueuse {a : comparaison entre l'Essai à blanc et VC de PbO ₂ , b : VC de PbO ₂ (0,025 M) avec balayage répétitif (10 cycles)} sur une électrode d'or. V=50 mV/s et pH =5	59
Figure III.3: Voltammétrie Cyclique qui présente l'effet de la concentration sur l'électrodéposition de PbO ₂ dans des solutions contenant (0,1, 0.05 et 0.025 M) de PbCl ₂ sur une électrode d'Or à V=50 mV/s et pH = 5	60

Figure III.4: Voltammétrie Cyclique qui présente l'effet de pH sur l'électrodéposition de PbO ₂ dans des solutions contenant (0.025 M) de PbCl ₂ sur une électrode d'or ; V=50 mV/s et pH =(5 , 3)	61
Figure III.5: Voltammétrie Cyclique qui présente l'effet de vitesse de balayage sur l'électrodéposition de PbO ₂ dans une solution contenant (0.025 M) de PbCl ₂ sur électrode d'or à V= (20 ,50 et 100) mV/s , et pH = 5	62
Figure III.6 : Variation des valeurs absolues des courants de pics (PbO ₂) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	63
Figure III.7 : Variation de potentiel de pics (PbO ₂) en fonction de Logarithme des valeurs de la vitesse de balayage	63
Figure III.8 : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de PbO ₂ sur Or, à pH 5 avec différents potentiels (1150, 1200 et 1250 mV)	64
Figure III.9 : Electro-polymérisation d'aniline , a : par balayages répétitifs (12 cycles) sur une électrode d'Or, à v=50 mV/s, b : une cycle	65
Figure III.10 : mécanisme de formation de la polyaniline	66
Figure III.11 : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de polyaniline sur l'électrode d'Or	67
Figure III.12 : l'électrodéposition de PbO ₂ sur l'électrode modifiée Or/PANI à pH 5 Méthode direct , a : balayage répétitifs (8 cycles), b : un seul cycle	68
Figure III.13 : l'électrodéposition de PbO ₂ sur l'électrode modifiée Or/PANI à pH 5 dépôt indirect (3, 5 et 7 min) a : plusieurs cycles, b : un seul cycle	69
La figure III.14 Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.4 M en KCl, sur une Electrode Or/PANI-PbO ₂ (a : aux temps (1) 3 minutes,(2)5 minutes ,(3) 7 minutes (b : dépôt direct de PbO ₂ sur l'électrode modifiée)	70
Figure III .15 : Courbes de polarisation des cathodes à base de (1) Or/PANI/PbO ₂ direct , (2) 3 min, (3) 5min et (4) 7 min Or/PANI/PbO ₂ indirect , tracées dans un domaine de potentiels entre (0.6 , -0.4 V/E CS), v= 50 mV/s	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 : propriétés physico-chimiques de pb[35].	10
Tableau I.2 : Énergies de liaison pour Pb ₄ f et O1 calibrées par rapport au pic C1s à 284,4 Ev[49].	13
Tableau I.3 : Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général	21
Tableau I-4: Chronologie de développement de la batterie au plomb.[103]	35
Tableau III.1 : Valeurs des courants et des potentiels des pics d'oxydation (PbO ₂) obtenus pour différentes vitesses de balayages	62
Tableau III.2 : Logarithme des valeurs de vitesse de balayage et des potentiels de pics	63
Tableau III.3.: les valeurs de résistance et conductivités	71

Liste des abréviations

EM :	Electrode Modifiée
E :	Potentiel électrique
αPbO_2 :	Orthorhombique
βPbO_2 :	Quadratique
XPS :	Spectroscopie photoélectronique à rayons X
VRLA:	Valve regulated lead acid
PANI:	Polyaniline
PCE :	Polymère conducteur Extrinsèque
PCI :	Polymère conducteur Intrinsèque
OLED :	Les diodes électroluminescentes organiques
LEB :	à base de leucoéméraldime
ΔEP :	Potentiel de pic
EPa: P	otentiel de pic Anodique
EPc:	Potentiel de pic Cathodique
ER:	Electrode de référence
ECS	Électrode calomel saturée
eV	Électronvolt
S	Siemens
Ω	Ohm
δ	Conductivité électrique

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction

Pour des raisons de sécurité, de qualité de service, mais aussi de coût, de nombreux domaines d'application exigent la disposition d'une source d'énergie à faible densité massique, indépendante et fiable. Parmi les choix possibles, l'accumulateur au plomb est un système de stockage particulièrement intéressant. Son avantage réside dans le fait qu'il peut être rechargé et qu'il est en mesure de fournir une puissance nettement supérieure à celle d'une batterie rechargeable ordinaire. Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la grande maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97%. La batterie au plomb s'est améliorée au fil des années et continuera de l'être, pour répondre aux différentes applications dans le domaine de stockage et de conversion de l'énergie.

Les polymères conducteurs électroniques ont déjà suscité beaucoup d'intérêt parmi les scientifiques et les centres de recherche industriels du monde entier. Les polymères conducteurs sont des matériaux très prometteurs pour de nombreuses applications technologiques en raison de leurs conductivités et leurs électro activités. L'insertion de particules métalliques dans les films de ces polymères permet d'élaborer des matériaux composites : polymères conducteurs-particules métalliques. Les applications de ces composites sont potentielles et concernent essentiellement les matériaux catalytiques, la mise en œuvre de composants électroniques, les couches actives en dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie, les capteurs électrochimiques, etc. Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés, l'exploitation de ce matériau par le professeur « Mac Diarmid » dans le domaine des générateurs électrochimiques ont largement contribué à l'engouement. Les chiffres publiés ont laissé croire trop facilement que les polymères conducteurs pourraient servir à la construction de batteries d'accumulateurs légères, puissantes et économiques. Or les générateurs à polymères conducteurs présentent des capacités spécifiques analogues à celle du plomb - acide quand on tient compte de l'électrolyte et du solvant. Par suite de leur faible densité [1-2]

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par « Lane et Hubbard ». Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [3], les électrodes modifiées sont tout matériaux d'électrode ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée[4].

Introduction

Plusieurs méthodes physiques ou chimiques sont employées pour fabriquer des couches minces de polymères conducteurs. Parmi ces méthodes, l'électrodéposition semble être la plus intéressante car, outre sa mise en œuvre facile et à faible coût, elle permet d'étudier les premières étapes impliquées dans le processus de polymérisation (nucléation et croissance) ; elle offre aussi l'avantage de contrôler l'épaisseur et la morphologie des films en agissant sur certains paramètres tels que le courant, le potentiel appliqué, le temps de l'électrodéposition, le pH et la composition de l'électrolyte, etc. En tant que tel, notre projet de recherche proposé concerne les études fondamentales dans le domaine d'élaboration d'un matériau d'électrode, En ce qui concerne le mécanisme de l'électrodéposition du dioxyde de plomb, plusieurs aspects restent ouverts à l'investigation, notamment en ce qui concerne l'influence des conditions d'électrodéposition sur la morphologie et l'activité électrochimique du gisement de PbO₂ résultant.

Le but de ce travail c'est de construire une électrode à base d'Or/PANI/PbO₂ par différentes méthodes pour améliorer leur propriété physique et électrique.

Nous avons tout d'abord déposé la polyaniline sur une électrode d'Or par voie électrochimique ensuite nous avons fait une électrodéposition de bioxyde de plomb (PbO₂) dans la matrice polymérique. Nous avons effectué cette électrodéposition en utilisant des méthodes électrochimique (voltamètre cyclique, chronoampérométrie) en variant plusieurs conditions: Concentration, PH et vitesse de balayage.

Cette étude comprend trois chapitres et elle est organisée comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à des données théoriques, des généralités sur les électrodes modifiées, PbO₂, Polymères conducteurs, Polyaniline, les batteries à base de PbO₂, l'électrodéposition des métaux et l'électropolymérisation des polymères conducteurs
- Le deuxième chapitre présente certaines techniques expérimentales (méthodes électrochimique: voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, coulométrie, impédance électrochimique et le montage à 3 électrodes)
- Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats obtenus et leurs discussions.

[1] <https://library.crti.dz/crti-project46/document>

[2] J. Chim. Phys., 86 (1989) 5-29 ▶

[3] R.F. Lane et A.T. Hubbard, J. Phys. Chem, 77 (1973) 1401

[4] F. Charef (1) ; N. Boudissa (1) ; A. Zouaoui (1) ; T. Melki (1) ; K. Nehaoua (1)

(Elaboration d'un Nouveau Matériau Composite Carbone /Polymère/ MnO₂ Pour Générateur Electrochimique

CHAPITRE I
GENERALITES

I.1 Généralités sur les électrodes modifiées :

I.1.1. Introduction :

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard.

Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode.

Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques .[1]

I.1.2 Définition :

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques, etc...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

I.1.3. Type des électrodes modifiées :

I.1.3.1. Electrodes modifiées par un film métallique :

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée électro chimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation.

Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface avive et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.[2-3]

I.1.3.2. Electrodes modifiées par un film de polymères :

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase.

Le premier stade électrochimique (E) de l'électro synthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation.

La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomérique . [4]

1.1.3.3. Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques :

1.1.3.3.1. Méthode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique :

Dans cette technique, l'incorporation du métal dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de sel métallique, sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions .[5]

1.1.3.3.2. Méthode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique :

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de sel métallique. Les ions s'échangent avec les contre ions initialement présents dans le film de polymère, après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des ions non retenus dans le film, puis une réduction électrochimique en milieu aqueux exempt de ions métallique permet de précipiter le métal dans le film de polymère . [6]

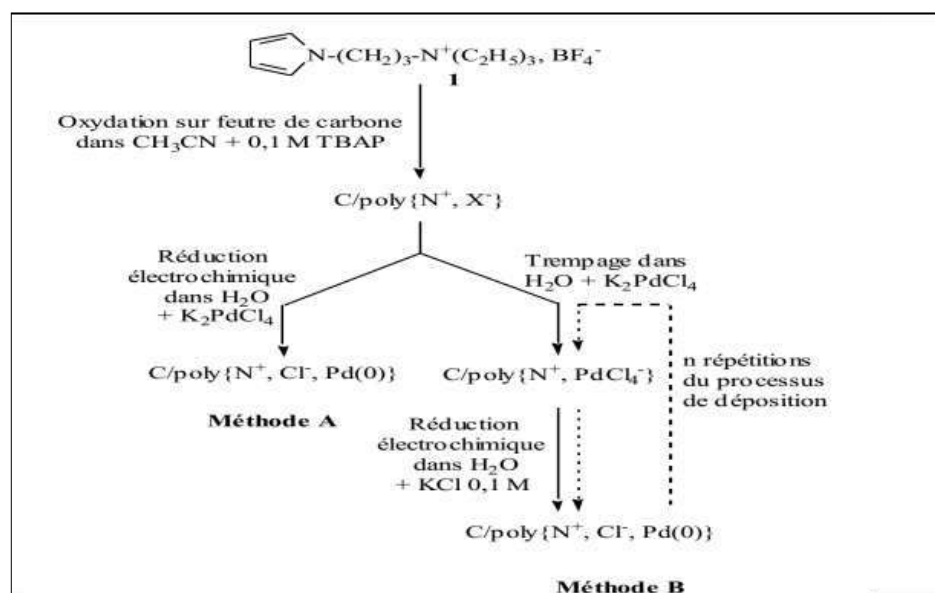


Figure I.1: Techniques de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de palladium. (A) Réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une procédure d'échange d'ions [7]

1.1.4. Application des électrodes modifiées

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer à titre d'exemples, l'électro synthèse[8], les batteries rechargeable[9], les cellules photovoltaïques organiques [10], conversion d'énergie, protection contre le corrosion, les dispositifs électrochromiques...etc

I-2 Généralités sur le plomb et ses oxydes

I.2. Le plomb et ses oxydes

I.2.1. Le plomb

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé depuis 500 av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). [11]

C'est le 36ème élément constitutif de l'écorce terrestre; les minéraux les plus importateurs sont l'anglésite (PbSO_4), la Cérusite (PbCO_3), la Cotonite (PbCl_2), la Crocoite (PbCrO_4), la Galène (PbS), la Litharge PbO , le Minium Pb_3O_4 , le Minium Pb_3O_4 , la Penfield $\text{PbCl}_2(\text{OH})$, la pyromorfite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, la Raspette PbWO_4 et la vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. [12]

Le plomb est un métal gris bleu, il est partie du groupe 14 (ou IVa) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4,939$). Il a une densité de 11,34, il est ductile, mou, il fond à $327,46^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition avoisine les $1726,39^\circ\text{C}$, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble dans le métal, ses composés sont suspects de prendre les valences +2, +3 et +4. [13].

II.2.2. Le bioxyde de plomb PbO_2

Bien que le dioxyde de plomb ne soit pas la dernière matière première, son étude présente un grand intérêt et dépasse le cadre de la recherche sur les batteries. Des études récentes ont notamment porté sur l'amélioration du dioxyde de plomb en tant que matériau anodique à utiliser dans les réactions de transfert d'oxygène anodique, y compris les processus d'évolution de la couche d'ozone et de traitement des déchets. À cet égard, l'élucidation du processus d'électrodéposition de PbO_2 est très importante, et il existe de nombreuses études récentes.

En ce qui concerne le mécanisme de l'électrodéposition du dioxyde de plomb, plusieurs aspects restent ouverts à l'investigation, notamment en ce qui concerne l'influence des conditions d'électrodéposition sur la morphologie et l'activité électrochimique du gisement de PbO_2 résultant. [14]

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est + 4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou α PbO_2 la deuxième est quadratique ou β PbO_2 , il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique.

Le bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type-n [15], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt . [16] a montré que la concentration des porteurs de charges pour α PbO₂ est plus grande que celle pour β PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β . Palmer [17] a mesuré la résistivité de β PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20 °C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Thomas [18], trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose en minium Pb₃O₄ dès 400 °C sous pression d'oxygène d'une atmosphère, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés . [19]

La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de dans les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive [20]. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α / β PbO₂ existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α PbO₂, est un bon conducteur électronique et que β PbO₂ l'est beaucoup moins, par contre il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase α .

Les deux variétés α et β du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de α PbO₂ sont plus grand par rapport à ceux de β PbO₂, par contre la surface de β PbO₂ est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α .[21] La durée de vie d'un accumulateur est essentiellement liée à la qualité de l'électrode positive. De nombreuses recherches ont montré qu'elle diminue graduellement avec le nombre de cycle charge-décharge et aussi avec la profondeur de décharge dans chaque cycle, cette diminution de capacité est liée :

- aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.
- à l'isolation électrique par formation d'une couche de PbSO₄ non conductrice électronique à l'interface masse / électrode.
- au mauvais contact entre les particules de la masse active provoquée par la formation progressive de cette substance non-conductrice.

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb présentés dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par la méthode de diffraction R-X [22] ou diffraction des neutrons . [23]

a) Structure de α PbO₂

La forme α PbO₂ a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par [24]. puis identifiée par Zaslavskii et al.[25]

Dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active, à des pH faiblement acide, c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque.

Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO_2 par maille. Chaque ion Pb^{+IV} est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O_2^- (voir figure I-2). Weiss [26] a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a , b , c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

$$a = 4.977 + 0.004 \text{ \AA} \quad b = 5.949 + 0.006 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 5.444 + 0.004 \text{ \AA}$$

Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.18 \AA . Chaque oxygène est au sommet d'une pyramide triangulaire dont les trois autres sommets sont les trois atomes de plomb les plus proches. Elle présente un arrangement d'octaèdres en << zigzag >>

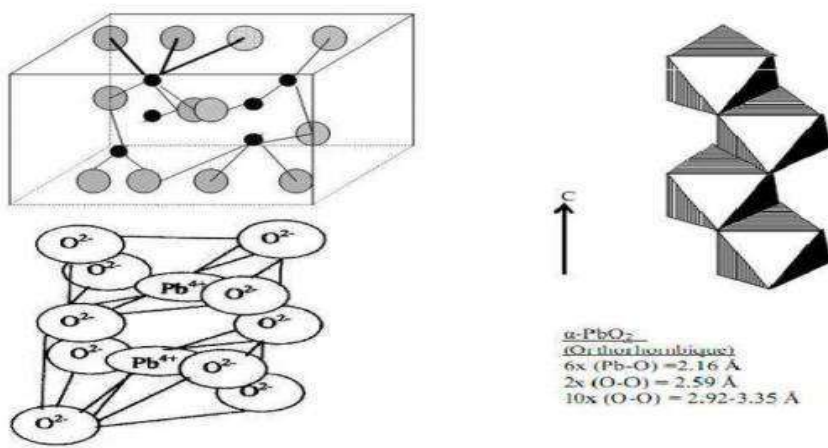


Figure I.2 : Schéma représentatif de la structure de $\alpha\text{ PbO}_2$.

Le premier mécanisme d'obtention de $\alpha\text{ PbO}_2$ d'après Pavlov [27] montre que cette phase est obtenue par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Le deuxième mécanisme d'après Pierson et Zerroual et Guitton[28] $\alpha\text{ PbO}_2$ est le résultat d'une réaction électrochimique du Plomb (II), cette réaction a lieu à l'intérieur des pores dans les zones basiques

b) Structure de $\beta\text{ PbO}_2$

La variété $\beta\text{ PbO}_2$ cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (voir figure I-3). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [29] attribuent aux paramètres a et c définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes :

$$a = 4.27 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 3.40 \text{ \AA}$$

Chaque ion Pb (IV+) est au centre d'un octaèdre presque régulier formé de six ions O²⁻. Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.16 Å

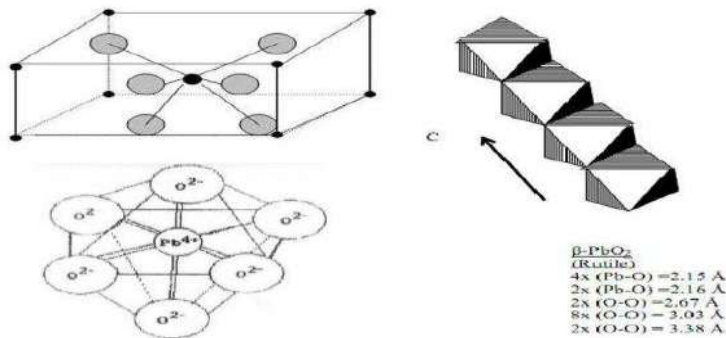


Figure I.3 : Schéma représentatif de la structure de β PbO₂.

Une description détaillée de la texture de la matière active positive proposée par Pavlov et Dimitrov [30], est présentée sur la figure I-4.

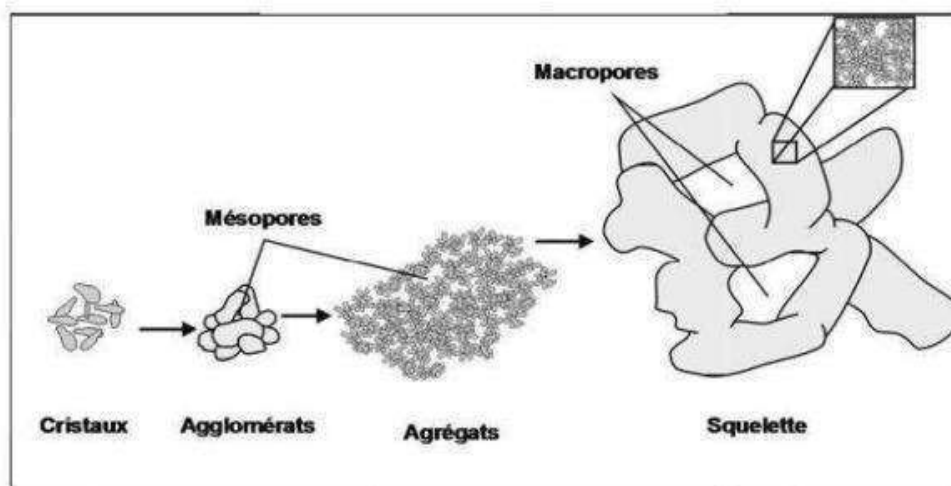


Figure I.4 : Schéma de la texture de la matière active positive.

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de PbO₂, qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [31]. La figure 4 souligne également l'existence de deux niveaux de texture de la matière active

- 1- La micro-texture constituée par les agglomérats.
- 2- La macro-texture constituée par les chaînes d'agglomérats.

Cette texture à deux échelles conduit à deux porosités distinctes. Pavlov décrit la porosité de la matière active positive, généralement comprise entre 30 et 60 %, comme étant composée :

a) de mésopores, c'est-à-dire de pores ayant une ouverture comprise entre 2 et 50 nm, et de macropores, de pores ayant une ouverture comprise entre 50 et 100 nm, au cœur des agglomérats des particules de PbO_2 .

- b) de macropores ayant une ouverture supérieure à 100 nm entre les chaînes d'agglomérats.
- La microporosité, principalement composée de mésopores, constitue la majeure partie de la surface active ou spécifique de la matière, c'est-à-dire la surface sur laquelle ont lieu les réactions électrochimiques [32].
 - La macroporosité constitue le volume poreux qui assure le flux d'espèces entre le volume d'électrolyte, généralement dans le séparateur, et l'intérieur des plaques, c'est-à-dire la conductivité ionique. C'est à ce niveau que se déroulent les processus de transport des ions et la formation des cristaux de PbSO_2 .
 - Le squelette d'agrégats assure quant à lui la tenue mécanique de la matière active et la conductivité électronique [33].

I.2.3. Les facteurs susceptibles d'influencer la morphologie

Les facteurs susceptibles d'influencer la morphologie, la compacité ou la tenue du PbO_2 sont d'une part le régime de transport de matière et d'autre part la température. Aux faibles concentrations en plomb ($< 0,3$ mol/L) dans l'électrolyte, le PbO_2 a tendance à se déposer sous forme de poudre et est peu adhérent. De la même manière, l'augmentation de la température de l'électrolyte change radicalement la morphologie de surface du dioxyde de plomb qui devient granuleuse et moins lisse

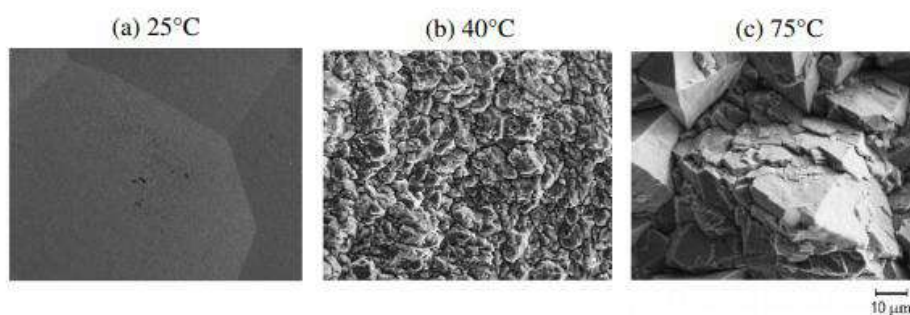


Figure I.5 : Effet de la température sur la morphologie du PbO_2 : (a) 25 °C, (b) 40 °C et (c) 75°C. Dépôts à 20 mA/cm² dans $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M. [Li09].[34]

I.2.4. Activité électrochimique du bioxyde plomb

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge-décharge a été liée depuis longtemps à la diminution des espèces hydrogénés dans PbO_2

entraînant ainsi une transformation de la forme active de PbO_2 , en une forme électrochimiquement inactive.

En effet des études de résonance magnétique nucléaire, de spectroscopie de masse et d'analyse chimique ont permis aussi pour Caulder et Simon d'établir l'existence des espèces protonées au sein du réseau cristallin de PbO_2 .

En fonction de ces résultats, ils ont proposé le modèle dit «hydrogen- loss » où il a été suggéré que la perte de réactivité de PbO_2 est liée à la perte d'hydrogène et par conséquent une perte de capacité s'établit dans l'accumulateur.

En 1983, Moseley et al. ont confirmé par des études de diffraction inélastique de neutrons, et de microscopie électronique à balayage que PbO_2 accommode de l'hydrogène sous forme d'eau et il n'y'a aucune évidence de l'existence de l'hydrogène sous forme de groupement OH^- .

Boher et al. ont établi la présence des espèces protonées par diffusion quasi élastique de neutrons et ils ont supposé que la présence de ces protons favorise une meilleure conductivité électrique surtout pour le PbO_2 préparé par voie électrochimique dont les protons sont bien répartis.

En 1987 et sur la base des résultats obtenus par Caulder et Simon, Hill et Jessel montrent qu'il est improbable que la perte de capacité de la masse active positive soit associée à la perte d'hydrogène, en effet ils ont observé par la méthode de résonance magnétique nucléaire que les protons présents au sein de la masse active positive des batteries fraîches ne sont pas différents des protons de batteries cyclées plusieurs fois. Plusieurs travaux ont montré que la présence de ces protons favorise une meilleure conductivité électrique. Ce résultat est confirmé par plusieurs auteurs qui montrent que la bonne activité électrochimique est liée à la présence des zones hydratés dans les particules de PbO_2 préparées par voie électrochimique.

D.Pavlov a conclu que la structure de la masse positive est partiellement cristalline et qu'elle est composée de zones cristallines et de zones hydratées (gel). Ces dernières sont des chaînes polymériques constituées par des octaèdres hydratés de conduction mixte électronique et protonique et la dépendance de la capacité de la masse active positive avec sa structure passe par un maximum. Ce dernier est déterminé par le maximum de conductivité électronique et protonique du système «cristal-gel ».

D'autres études récentes montrent que les variétés α et β PbO_2 présentent un déficit d'oxygène compensé par des ions OH^- . Ces variétés contiennent aussi de l'eau dans leurs structures ainsi que l'hydrogène combiné. Ces auteurs montrent que lorsque l'eau physisorbée est éliminée par traitement thermique elle influe beaucoup sur la capacité de PbO_2 . Une faible perte de capacité est obtenue à la fois pour α et β PbO_2 , elle est plus accentuée dans le cas de α - PbO_2 .

Une distinction a été faite entre les différentes formes d'existence des espèces protonnées dans $\text{PbO}_2 : \text{H}_2\text{O}$, OH^- et H^+ . Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer différents formalismes.

- L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO_2 a été proposée par Pohl et Rickert [58], pour eux la déficience en O_2^- est compensée par les molécules d'eau selon : $\text{PbO}_2 - \delta \text{ m H}_2\text{O}$,

δ : étant l'écart à la stœchiométrie.

- L'équipe dirigée par Boher propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre $\text{PbO}_2^{-x}(\text{OH})_y$ et $\text{PbO}_2^{-x}(\text{H}_2\text{O})$.

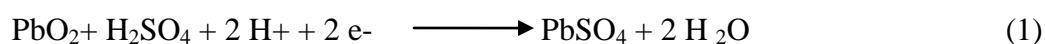
L'examen de ces différentes investigations montre que la bonne conductivité des bioxydes de plomb peut être liée à la fois à la non-stœchiométrie et à la présence des protons.

De plus il existe sans doute une relation entre ces deux caractéristiques à savoir: la non stœchiométrie et la présence des protons. C'est pourquoi de nombreuses études sont consacrées au dopage de PbO_2 par différents éléments chimiques dans le but d'améliorer les propriétés électrochimiques. [35]

I.2.5. Comportement de α et β PbO_2 en réduction cathodique

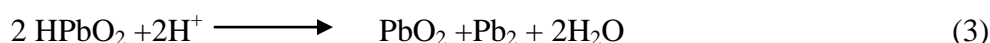
Mécanismes proposés

La réduction cathodique des deux variétés de dioxyde de plomb est en général étudiée en milieu sulfurique concentré. La raison en est évidemment l'intérêt pratique qu'offre cette réaction dans la technologie de l'accumulateur au plomb. La réaction de réduction de PbO_2 la plus généralement admise en ce milieu s'écrit :



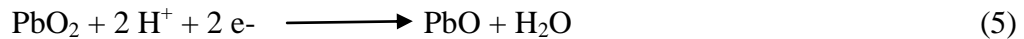
Cette réaction simple, cache une réalité plus complexe. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer les étapes élémentaires de ce processus de réduction.

Notons que Guyen et Chartier [36] ont montré qu'au cours des cycles charge-décharge dans une solution de H_2SO_4 8N, la variété β initialement pure se transforme en α . Cette transformation est responsable de l'augmentation de la capacité. La présence de la variété α facilite ainsi le processus de croissance de β PbO_2 au cours de la décharge. Takehera et al. [37] ont proposé pour la variété β PbO_2 le mécanisme suivant :

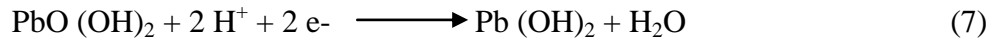




Garche [38] propose d'une façon générale le mécanisme suivant :



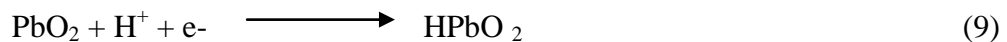
Selon Pavlov et al.[39].durant la décharge de la plaque positive, on a la réduction de PbO (OH)₂ contenu dans la zone gel en PbSO₄. En premier lieu la réaction suivante a lieu selon:



La seconde est une réaction chimique entre Pb (OH)₂ et le H₂SO₄, pour donner la formation de PbSO₄ selon:



Fitas et al. [40] propose un mécanisme avec deux réactions électrochimiques chacune à un électron selon :



Suivi d'une réaction chimique selon



Dans un autre travail récemment publié par Fitas et al. [41] ont montré que le départ de l'eau de surface et aussi l'eau de structure diminue la capacité de α et β PbO₂ et influe considérablement sur la valeur du coefficient de diffusion du proton. Ainsi à partir des différents travaux proposés dans la littérature, il paraît que les espèces protonées présentes dans les zones hydratées de la masse active positive jouent un rôle capital dans la réduction de PbO₂

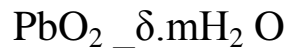
1.2.6. Caractérisations physico-chimiques de PbO₂

Propriétés chimiques	
Formule brute	PbO ₂
Masse molaire ²	239,2 ± 0,1 g/mol O 13,38 %, Pb 86,63 %
Propriétés physiques	
T° fusion	290 °C (décomposition en Pb ₃ O ₄ , puis PbO) ³
Solubilité	dans l'eau : nulle ¹
Masse volumique	9,38 g·cm ⁻³ ¹

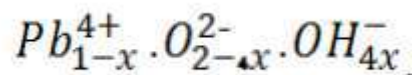
Tableau I.1 : propriétés physico-chimiques de PbO₂

I-2-6-1- Formule chimique

Une distinction a été faite entre les différentes formes des espèces protonées dans PbO_2 (molécules d'eau ou espèces hydroxyle OH) ce qui a conduit un certain nombre d'auteurs à énoncer différents formalismes. L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO_2 a été proposée par plusieurs auteurs [42] pour qui la déficience en oxygène est compensée par des molécules d'eau et la conductivité électrique de PbO_2 est associée à l'excès de plomb présent dans la structure.



Certains auteurs [43] ont montré la présence d'une déficience en plomb en effectuant les mesures de diffraction neutronique. Le déficit de charge due aux lacunes de plomb pourra être compensé par l'eau de structure qui peut exister sous forme d'ions OH^- remplaçant ainsi les ions O_2^- . Rüetschi a trouvé que les rayons ioniques des ions O_2^- et OH^- sont très similaires ($r_{\text{O}_2^-} = 1.40$ et $r_{\text{OH}^-} = 1.37$) ce qui permet la substitution des O_2^- par OH^- sans qu'il y ait des changements notables dans les paramètres de maille et donc pas de déformation du réseau. Il proposa la formule chimique suivante :



Ceci signifie qu'une lacune de plomb est compensée par quatre protons présents sous forme de groupement hydroxyle comme le montre la figure (I-6).

Ce modèle de lacunes de plomb montre la présence et la teneur en hydrogène dans PbO_2 mais la validité de cet écart de stœchiométrie restait en doute. La détermination des teneurs en ions Pb_4^+ par titrage iodométrique et du plomb total par analyse thermogravimétrique a montré qu'il existe une corrélation entre la teneur d'hydrogène dans PbO_2 (mesurée par transmission de neutron) et la différence entre le Pb total et Pb_4^+ .

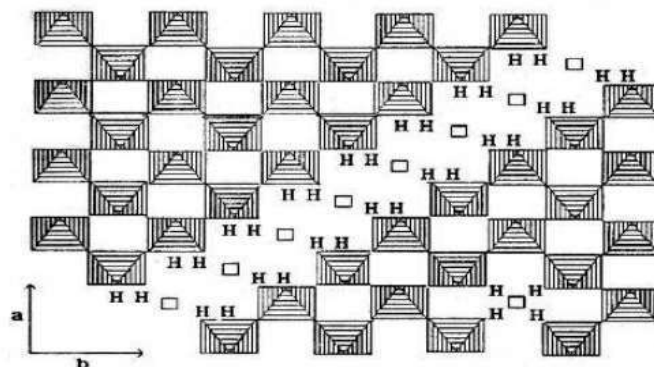
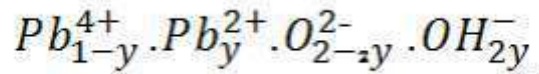
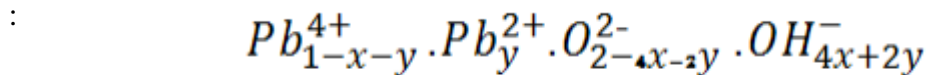


Figure I.6 : Schéma de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb [44]

En conséquence il a été suggéré que l'incorporation d'une quantité d'hydrogène dans PbO_2 lors de sa formation peut entraîner la substitution d'une fraction d'ions Pb_4^+ par des ions Pb_2^+ [45] conduisant ainsi à la formule chimique suivante :



Tenant compte de ses considérations,[46] proposa un nouveau modèle de lacune de plomb (voir Figure 7) toute en considérant que toute l'eau de PbO_2 se trouve sous forme d'ions OH^- associés à des lacunes en Pb_4^+ ou en ions Pb_2^+ selon



On désigne par x la fraction de lacune d'ions Pb_4^+ et par y la fraction d'ions Pb_4^+ substitués par les ions Pb_2^+

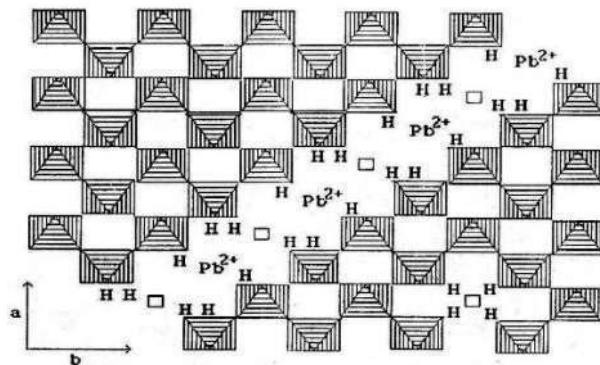


Figure I.7 : Schéma de la structure de α - PbO_2 dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb [47]

1.2.7. Propriétés des semi-conducteurs

Le dioxyde de plomb est un semi-conducteur de type n dégénéré. Ces types de semi-conducteurs ont une concentration de défauts si élevée que le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction. Mindt a déterminé qu'environ 0,4 eV des niveaux d'énergie dans la bande de conduction sont occupés par des électrons libres, ce qui rend les propriétés électriques du PbO_2 assez similaires à celles des métaux. Il a également étudié les propriétés électriques de a- PbO_2 et de b- PbO_2 La figure(8) présente la dépendance de la résistance électrique spécifique (c'est-à-dire la résistivité, r), la mobilité (m) et la densité de porteurs (n) de l'épaisseur de la couche de PbO_2 . Les résultats indiquent que la densité de porteurs dans

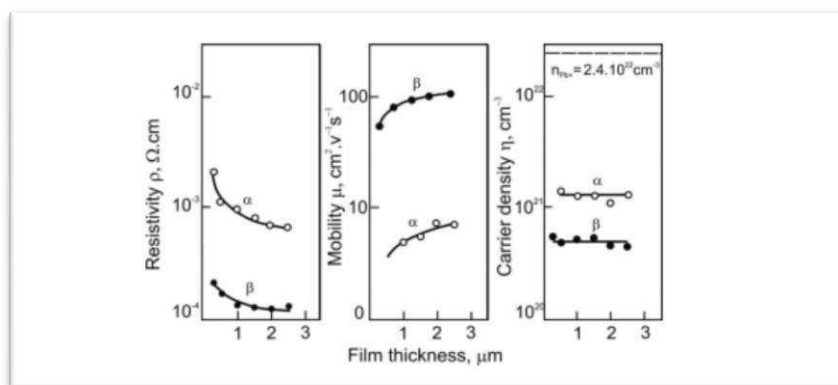


Figure I.8: Resistivity (r), mobility (m) and carrier density (n) of α - PbO_2 and β - PbO_2 vs film thickness .[48]

I.2.8.Hydratation en surface des particules de dioxyde de plomb

Ceci a été déterminé par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Le spectre des ions oxygène O_1 et les spectres $\text{Pb } 4f5 / 2$ et $\text{Pb } 4f7 / 2$ des ions plomb dans les particules de masse active chargée ont été enregistrés.

Échantillons de masses actives obtenus à partir de $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Les pâtes de PbSO_4 soumises à 1, 20 ou 60 cycles de charge chargés ont été étudiées. Les énergies de liaison obtenues pour le $\text{Pb } 4f5 / 2$ et $\text{Pb } 4f7 / 2$, les valeurs O_1 des liaisons Pb-O et OH , ainsi que le rapport entre l’aire du pic de la liaison OH et l’aire du pic mesurée à partir du spectrogramme et constituées des aires du spectre Pb- . Les liaisons O et OH sont résumées dans le tableau .

Les données du tableau indiquent que les énergies de liaison déterminées à partir des pics de plomb et d’oxygène sont presque égales pour les masses actives obtenues à partir de $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ et ne change pas pendant le cyclisme. Le rapport entre les zones de pic, $\text{SOH} / (\text{SOH} + \text{SPbO})$ indique que 30% de l’oxygène à la surface de la particule de PbO_2 est lié aux ions hydrogène. Cette partie hydratée (gelée) n’est que légèrement influencée par l’origine de la masse active et ne change pas beaucoup pendant le cyclisme.

Active mass	Pb 4f5/ 2 eV	Pb 4f7/ 2 eV	O1s eV		$\frac{S_{\text{OH}}}{(S_{\text{OH}} + S_{\text{PbO}})}\%$
			Pb-O	O-H	
PAM from $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
1 st cycle	141.6	136.8	528.7	531.2	34
20th cycle	141.9	137.1	528.7	530.5	30.8
60th cycle	141.8	137.2	528.8	530.7	31.6
PAM from $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$					
1 st cycle	142.2	137.2	529.0	531.0	30.7
20th cycle	141.9	137.1	528.8	530.6	28.8
60th cycle	142.1	137.1	528.8	530.9	39.4

Tableau I.2: Énergies de liaison pour $\text{Pb}_4 f$ et O_1 calibrées par rapport au pic C_1s à 284,4 Ev[49].

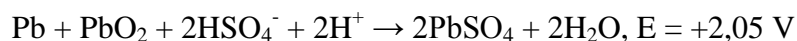
I.2.9. Dégagement d'oxygène sur le dioxyde de plomb

Il est connu que le dioxyde de plomb induit une forte surtension vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène. En d'autres termes, le dégagement anodique d'oxygène est une réaction cinétiquement lente sur ce matériau. Le dioxyde de plomb est ainsi souvent utilisé pour la génération d'ozone [Li11]. Cette molécule, utile pour le traitement et la purification de l'eau par exemple, a un potentiel standard de formation à partir de l'eau de 1,51 V contre 1,23 V pour l'oxygène. Pour que sa production soit intéressante, il faut que la formation concomitante de dioxygène soit la plus faible possible.

Malgré sa faible cinétique sur substrat de PbO₂, l'oxydation de l'eau en dioxygène se produit également en fin de charge sur les plaques positives des batteries au plomb standards, ce qui a conduit à l'utilisation de valves pour éliminer les surplus de gaz (technologie VRLA pour valve-regulated lead acid battery).[50]

I-2-10-Applications de PbO₂ :

- Utilisé dans la fabrication des colorants.
- En plus des matériaux d'aide pour le frottement dans les allumettes .
- Est impliqué dans la fabrication de la batterie de la voiture (batterie au plomb), car l'interaction équilibrée entre le plomb et l'oxyde tétraédrique au centre de l'acide sulfurique est à la base du développement de la force motrice de la batterie.



I.3.Généralités sur les polymères organiques conducteurs :

I.3.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs :

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19^{ème} siècle. En 1862, Letheby a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine, Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les autres solvants organiques .[51]

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trou). L'étude des polymères conducteurs débuta en 1977, lorsque les professeurs Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont découvert d'une façon accidentelle en dopant le polyacétylène que certains polymères dit polymères conjugués pouvaient passer de l'état d'isolant à l'état conducteur. Les polymères conducteurs présentent le plus souvent un système π conjugué . Cette découverte a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués. Face à la rareté et au coût élevé des matières premières composant les semi-conducteurs inorganiques, les polymères conducteurs intrinsèques sont devenus de plus en

plus attrayants. Leur facilité de mise en œuvre, leur légèreté et leur faible coût font d'eux de bons candidats pour des applications technologiques jadis uniquement réservé aux matériaux semi conducteurs inorganiques [52].

I.3.2. Définition :

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [53].

Les polymères conducteurs sont des substances qui combinent les caractéristiques électroniques des métaux avec les propriétés techniques des polymères. Le poly (pyrrole) (PPy), le poly (thiophène) (Pth) et la poly (aniline) (PAn) sont des exemples courants de polymères conducteurs et peuvent être produits chimiquement ou électrochimiquement à partir de leurs hétérocycles respectifs [54]

I-3-3-Les grandes familles des polymères organiques conducteurs

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs. Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp) (Figure I.9). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées[55]

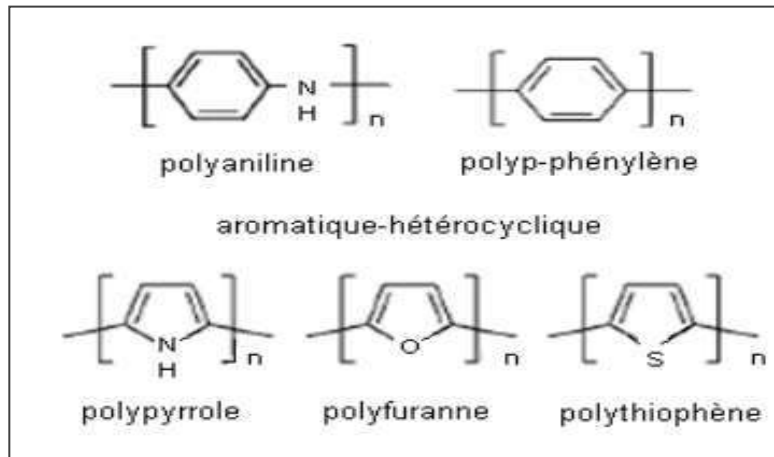


Figure 1.9 : Structure de quelques polymères organiques conducteurs.[56]

I.3.4. Types de polymères conducteurs :

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

I.3.4.1. Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

I.3.4.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites .

I.3.3.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

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

I.3.4.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [57]

I.3.5. Méthodes de synthèse de polymères :

I.3.5.1. chimique

Un grand nombre de polymères conducteurs peuvent être synthétisés par oxydation catalytique. Le chlorure de fer (III) est un réactif couramment utilisé pour produire du PPy et du poly (thiophène) (PTh) sous leur forme oxydée (dopée). Pour les monomères à fort potentiel d'oxydation, tels que le poly (3,4-éthylènedioxythiophène), le sulfate de cérium (IV) a été utilisé comme oxydant. Cependant, le contrôle de la morphologie du polymère est extrêmement limité, la purification peut être problématique et le traitement est complexe. virtuellement impossible. Pour atténuer ces problèmes, un certain nombre de voies de synthèse alternatives ont été développées qui impliquent des espèces polymères précurseurs solubles. Par exemple , Le poly (2,5-thiénylène-vinylène) est généralement produit via un méthode du précurseur méthoxy soluble [58]

I.3.5.2..Polymérisation électrochimique :

La synthèse électrochimique de polymères conducteurs offre de nombreux avantages par rapport à la synthèse chimique, notamment le dépôt in situ du polymère à la surface de l'électrode, éliminant ainsi les problèmes de transformabilité et le contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère par le contrôle de la quantité de polymère charge passée [59]

L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique, bien que la majorité de polymères préfèrent la première voie. L'électrochimie permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode ainsi que le contrôle de son épaisseur par coulométrie et de son taux de dopage.[60]

I.3.5.2.1. Synthèse du polymère par voie cathodique :

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Ni ou Pd Ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmétallation ou au couplage de polycondensation par déhalogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électrosynthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perichon et al sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques. D'autres types d'électropolymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-p-xylène pour former du PPV sans catalyseur.

Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer du polymère.

1.3.5.2.2. Synthèse du polymère par voie anodique:

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée p ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électropolymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance in-situ à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation [61]

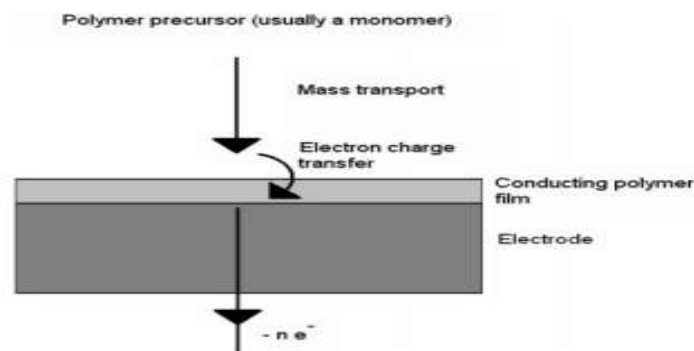


Figure I.10 : Procédé d'électropolymérisation typique: on montre la polymérisation anodique d'un polymère insoluble [62]

1.3.6. Les facteurs influents sur la polymérisation:

1.3.6.1. La nature des électrodes (L'électrode de travail):

- L'électrode de travail

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique. La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant I circule ainsi entre ces deux électrodes. En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction.

- La contre électrode

Généralement en platine ou en carbone vitreux, elle sert à fermer le circuit d'électrolyse.

- L'électrode de référence

Elle est isolée de la solution étudiée par une jonction électrolytique de même composition. Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst et son potentiel doit rester stable au cours du temps.

1.3.6.2 Le milieu électrolytique

Le milieu électrolytique, solvant additionné d'un sel de fond, constitue le facteur expérimental à choisir avec une grande attention. Le substrat de départ doit être soluble dans le solvant et le radical-cation électroformé du monomère doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution et de favoriser la formation d'oligomères. L'effet du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de quelques composés aromatiques a été discuté en terme de nucléophilie du solvant ainsi que de forces d'interaction entre le radicalcation et le solvant. Si le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ou non aqueux, certains polymères nécessitent des conditions très anhydres comme les polyfluorènes. L'effet de l'électrolyte-support est également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère

1.3.6.3 Potentiel de formation

La voltamétrie cyclique est la méthode efficace pour déterminer le potentiel optimal de formation du polymère. Cette formation dépend de la limite du potentiel lors des balayages répétés

1.3.6.4 Le choix du mode de synthèse

Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent aussi de la méthode utilisée pour l'électrosynthèse. La méthode la plus utilisée est la méthode dite potentiostatique, c'est - à- dire à potentiel imposé, préalablement déterminé. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. L'électrosynthèse peut être réalisée par méthode dite galvanostatique; dans ce cas, le choix du courant à imposer est important : le courant traversant la cellule doit être choisi de telle façon que le potentiel correspondant n'excède pas celui déterminé par voltamétrie cyclique pour la formation du film. Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la précédente. Enfin, la voltamétrie cyclique par balayage linéaire peut être utilisée comme méthode de synthèse de films fins.

1.3.6.5. Influence du substrat et de sa réactivité

Nous avons vu que les monomères électroactifs sont généralement des substrats conjugués tels que le thiophène, pyrrole, fluorène, furane, etc. Dans la molécule de thiophène ou de

pyrrole, les sites de polymérisation sont les positions 2 et 5 et dans celle du fluorène, les positions 2 et 7; il est évident qu'aucune substitution ne doit exister à ces positions pour permettre les réactions de couplage entre radicaux ou radicaux et molécules. Les radicaux cations formés au potentiel d'oxydation du monomère peuvent soit posséder une bonne réactivité et favoriser la polymérisation, soit être moins réactifs et diffuser dans la solution, conduisant ainsi à la formation d'espèces solubles (formation d'oligomères) ; dans ce dernier cas, la polymérisation ne peut avoir lieu ou d'autres conditions sont à déterminer.[63]

I.3.7. Application des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi conducteurs inorganiques. Ils sont aussi utilisés comme semi- conducteurs non dopés, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonctions de leur état d'oxydation (tableau I-3). A l'état non dopé, ils peuvent remplacer les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques, les transistors à effet de champ (FET) , les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les écrans souples ou dans les lasers polymères . A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction : en électronique plastique, ils constituent des circuits et électrodes divers (anode transparente dans les OLED , cathode dans les condensateurs électrolytique). On peut aussi les utiliser comme peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique.

Applications à l'état conducteur (dopé)	Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	Applications à l'état non dopé
Electronique plastique (électrode et circuits) Adhésif conducteur Blindage électromagnétique Revêtement anti-corrosion Peinture conductrice	Dispositifs électrochromes Capteurs chimiques Capteurs biochimiques Capteurs thermiques Batteries rechargeables	Electronique plastique (transistor cellules photovoltaïques) Dispositifs d'affichage (OLED) Dispositifs d'affichage (OLED) Laser polymère Isolation câble à haute tension Revêtement anti-corrosion

Tableau I.3 : Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général

Il y a aussi des applications utilisant le processus dopage/dédopage sur leurs propriétés. En effet, la différence de potentiel, la température, le pH, ou l'adsorption de molécules peuvent se traduire par une différence de conductivité électronique ou de couleur qui peut être mise à profit dans les détecteurs biologiques, chimiques ou thermiques, les dispositifs électrochromes ou en tant qu'électrodes dans les batteries. Comme les domaines d'applications sont très vastes, nous nous contentons d'illustrer quelques exemples à la figure (I-11).



Figure I.11: a) Afficheur souple, b) : Cellules solaires flexibles, c) : Transistor souple à effet de champ organique.[64]

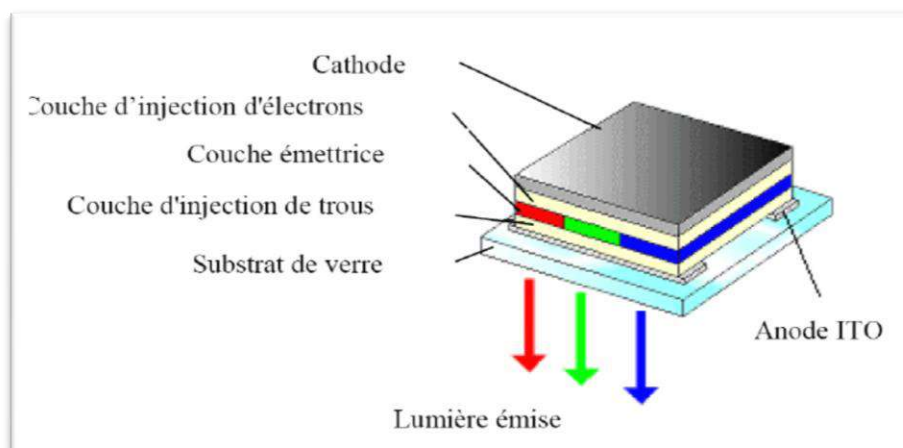


Figure I.12 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED .

I.4. Polyaniline :

I.4.1. Généralités :

La polyaniline (PANI) est sans aucun doute l'un des polymères conjugués les plus étudiés. Néanmoins, ce n'est pas un matériau très récent. En effet, son existence remonte à plus de 175 ans, au moment où elle a été «accidentellement» obtenue par Runge et décrite comme un dépôt noir indésirable formé sur l'anode pendant une électrolyse impliquant de l'aniline. Quelques années plus tard, en 1862, Letheby rapporte la première vraie oxydation électrochimique de l'aniline en sel d'émeraldine dans des conditions aqueuses acides [65]. En 1910, Green et Woodhead s'imposent comme les pionniers dans le domaine de la recherche concernant la polyaniline. On leur doit la première tentative réussie de synthèse chimique contrôlée et la différenciation des différents états redox et protonés ainsi que l'inter conversion entre tous ces états [66]. Néanmoins, ce n'est qu'en 1986 que MacDiarmid a décrit la polyaniline comme un polymère conducteur électronique [67]. Sous l'effet d'un dopage, la polyaniline présente des transitions conducteur-isolant réversibles ainsi que des effets électrochromes pouvant être d'une grande utilité dans le développement de dispositifs d'affichage, de capteurs, de diodes et de transistors. Toutefois, la polyaniline est infusible et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, rendant sa mise en œuvre à grande échelle difficile.

I.4.2. Structure de polyaniline

Green et Woodhead [68] sont les premiers qui ont découvert que la PANI est une chaîne de molécules d'aniline (Figure I-13) couplées tête-à-queue à la position *para* du noyau aromatique. Ils ont proposé une structure octamérique linéaire pour la PANI. La PANI est constituée d'unités amines ($-NH-$) et imines ($=N-$), elle est le polymère unique contenant un

whétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [69]

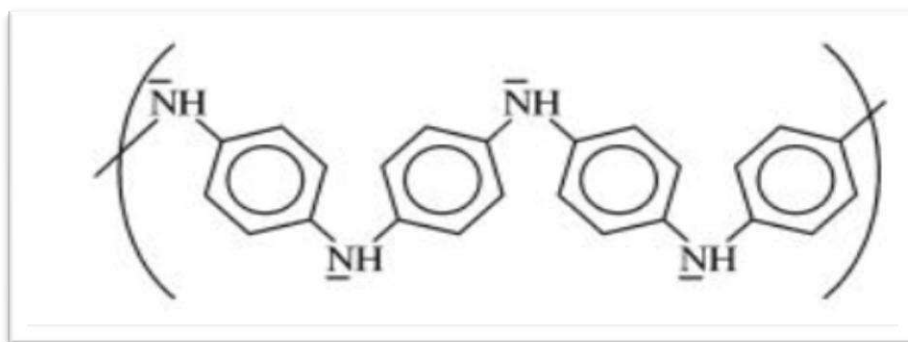


Figure I.13: Structure de polyaniline

La diversité des propriétés physicochimiques de la PANI est due au groupe $-NH-$. La différence dans la composition d'amine et d'imine de la PANI génère plusieurs états d'oxydation de ce matériau ; de l'état complètement réduit « Leucoéméraldine » à l'état complètement oxydé « Perni-graniline ». On peut passer d'un état de PANI à l'autre par des méthodes simples de réduction. Parmi toutes états d'oxydation, l'éméraldine oxydé à 50% (50% de motifs réduits benzène, diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine) est la forme la plus stable de la PANI. Sous sa forme éméraldine base, la PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV par Vignolo et al [70] valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2,0 eV [71]

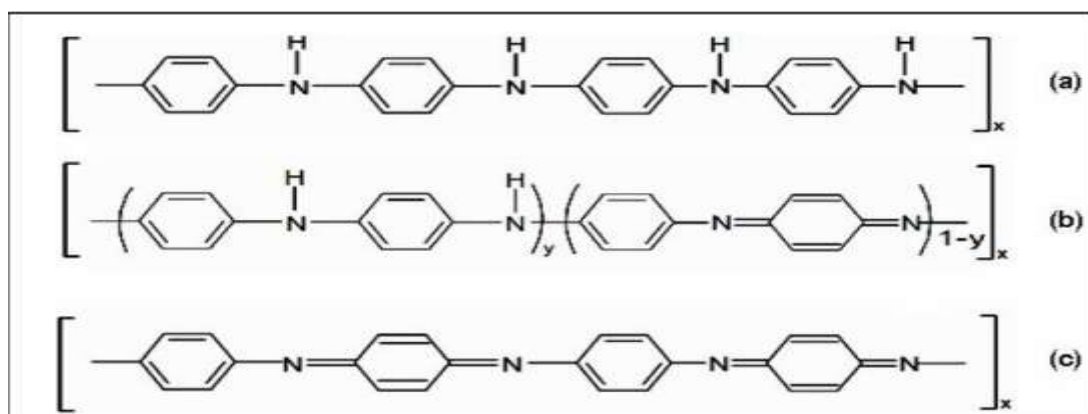


Figure I.14: Formule générale pour différentes formes de base de polyaniline. [72]

Au cours des dernières années, les polymères conjugués ont montré leurs utilités dans le domaine émergent de l'électronique plastique et présentent des avantages non négligeables vis-à-vis leurs analogues inorganiques.

Parmi la gamme des polymères conjugués, la polyaniline est sans doute celui qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles dû à ses propriétés uniques et à son excellente stabilité sous sa forme éméraldine. On note plusieurs applications de la PANI à l'état conducteur, semi-conducteur ou encore des applications utilisant le dopage/dédopage.

À l'état conducteur, la polyaniline peut être utilisée pour le blindage électromagnétique [73]. Cette fonction, ordinairement assurée par des métaux tels que le cuivre, se voit remplacer dû à la miniaturisation des dispositifs qui nécessitent des matériaux moins denses et plus flexibles. Elle existe plusieurs autres applications de la polyaniline sous sa forme conductrice, telles que pour le revêtement antistatique [74] et anticorrosion [75] ou encore comme encre conductrice. Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits [76] ou électrodes. À l'état semi-conducteur, la polyaniline peut être utilisée entre autre pour l'isolation des câbles à haute tension [77] et comme composantes dans les dispositifs d'affichage OLED [78]

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) revêt une importance considérable en raison de sa facilité de mise en oeuvre, de sa bonne stabilité environnementale et de sa haute conductivité. La forme émeraude à la base (EB) semi-oxydée de la PANI peut être dopée en un matériau hautement conducteur. Après réduction, la forme EB de la PANI est convertie en la forme à base de leucoéméraldine totalement réduite (LEB).

Le PANI est généralement synthétisé sous forme de base d'émeraude. Ce polymère se transforme facilement en films minces, en fibres et en élastomères. Il a montré un grand potentiel pour de nombreuses applications, notamment les piles rechargeables, les diodes électroluminescentes, les capteurs moléculaires et les membranes de séparation des gaz. [79].

Finalement, plusieurs applications de la PANI utilisent les propriétés de cette dernière rattachées à son dopage/dédopage réversible. Elle est utilisée par exemple comme matériau électrochrome dans les vitres «intelligentes» [80]

I.4.3. Synthèse

La PANI peut être facilement synthétisée par voie chimique ou électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge, ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La Polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI. Deux voies de synthèse peuvent donc être adoptées : chimique ou électrochimique. [81]

I.4.3.1. Synthèse chimique

L'aniline peut être oxydée par un oxydant inorganique, tel que le peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈). Le milieu réactionnel le plus souvent utilisé est aqueux et acide, en particulier acide sulfurique ou acide chlorhydrique avec un pH compris entre 0 et 2. La concentration en monomère varie de 10⁻² à 1 mol/L. La température de la réaction est régulée à 0 °C dans le but de limiter les réactions parasites. Après le mélange de l'oxydant et du

monomère, il apparaît une coloration bleue au bout d'un certain temps d'induction. Un précipité de polyaniline se dépose, alors que les oligomères à courte chaîne restent en solution. Le polymère est extrait du milieu réactionnel par filtration, lavé puis séché

1.4.3.2. Synthèse électrochimique

La méthode consiste en l'oxydation anodique de l'aniline sur électrode métallique inerte (type platine), à potentiel ou intensité contrôlé. Théoriquement, deux électrons sont nécessaires pour oxyder l'aniline en polyleucoéméraldine. Cependant, le polymère s'oxyde en même temps que le monomère, ce qui requiert une fraction d'électron supplémentaire (en tout, on admet qu'il faut 2,7 électrons par unité monomère pour réaliser la polymérisation, les 0,7 électrons supplémentaires conduisant à une forme oxydée intermédiaire entre polyéméraldine et polypernigraniline). Si on la compare à la méthode chimique, la synthèse électrochimique offre l'avantage d'être « propre », car elle permet d'éviter toute étape d'extraction du mélange monomère-oxydant-solvant. Un deuxième avantage est de pouvoir suivre l'évolution de la polymérisation en temps réel (par voltampérométrie cyclique par exemple) [82]

1.4.4. Mécanisme de conduction de la polyaniline

1.4.4.1. Conduction électronique

La conductivité des polymères conducteurs est comprise entre 1 et 100 S.cm⁻¹. Elle peut atteindre jusqu'à 10⁵ S.cm⁻¹ pour le polyacétylène. Rappelons que la conductivité d'un conducteur est comprise entre 10⁴ et 10⁷ S.cm⁻¹ ($\sigma(\text{Pb}) = 22 \cdot 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$, celle d'un semiconducteur entre 10⁻⁸ et 10³ S.cm⁻¹ ($\sigma(\text{PbO}_2) = 5 \cdot 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ et que celle d'un isolant est inférieure à 10⁻⁸ S.cm⁻¹ ($\sigma(\text{TiO}_2) = 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$), concernant la polyaniline, sa conductivité est mesurée expérimentalement dans la littérature pour des valeurs comprises entre 1 et 3. 10² S.cm⁻¹. Ces polymères montrent le comportement électronique d'un semi-conducteur. Les orbitales atomiques des atomes du polymère sont combinées pour former des orbitales moléculaires (OM) occupées ou non par des électrons. Les OMs occupées forment une bande de basse énergie (plus stable) appelée bande de conduction et les Oms vacantes forment un second groupe de plus haute énergie nommé bande de valence.

1.4.4.2. Dopage de la polyaniline

Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, la plus grande particularité de la PANI est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides de Lewis ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönsted.

Le dopage acide de la PANI peut être réalisé lors de sa synthèse. Le milieu étant acide, les deux processus se font simultanément. Ce dopage s'effectue sans modification du nombre

d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox (Figure I.15)

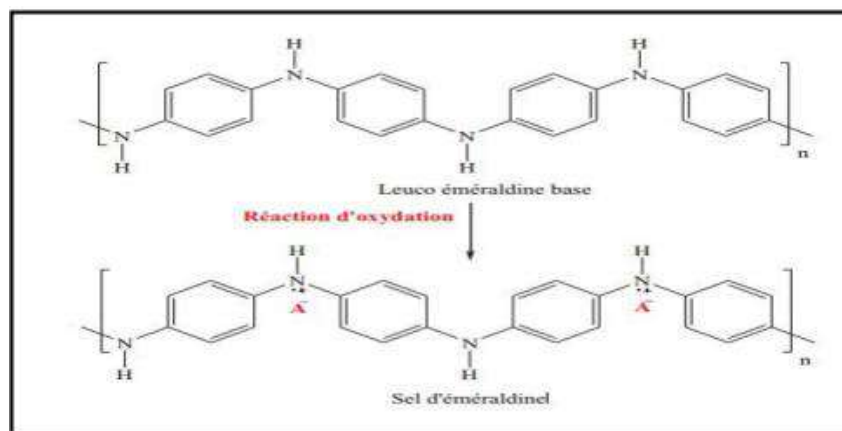


Figure I.15: Formation du sel d'éméraldine lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.

Dans le dopage par protons, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines. Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines

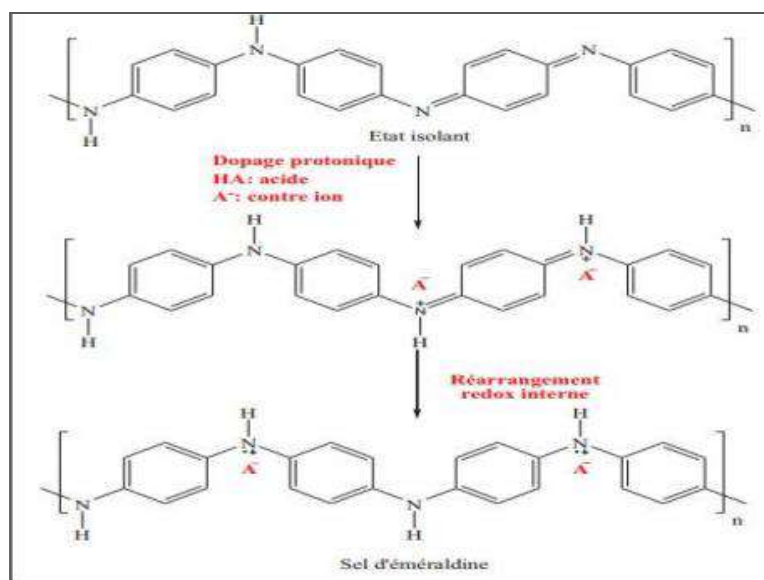


Figure I.16 : Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base

Le dopage protonique offre la possibilité de doper et de dédoper la PANI de manière N infinie par un stimulus extérieur tel que le pH. Il offre aussi une grande souplesse d'utilisation à la PANI. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides

fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la PANI dans les solvants usuels.[83]

Sous sa forme basique sans dopage, la PANI a une conductivité inférieure à 10^{-4} S/m. Cette conductivité faible est due à sa bande d'énergie élevée (3.8 eV) entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Pour obtenir une délocalisation de charge, la PANI, comme les autres polymères conducteurs intrinsèques, doit être dopée. Dans le cas de la PANI, le dopage acido-basique peut être appliqué à l'éméraldine base. Cela se réalise à l'aide de l'acide de Bronsted ou de l'acide de Lewis. L'oxydation partielle de l'éméraldine base conduit à la formation du sel d'éméraldine conducteur. Dans ce processus, les groupes d'imine sont protonnés par un acide et simultanément les anions sont incorporés dans le système de polymères. Les interactions entre les charges positives et les électrons π peuvent créer une distribution de charge uniforme. Le niveau de protonation se limite à 0.5 pour l'éméraldine base qui contient 50 % de liaison d'imine. Tout d'abord, la PANI a été dopée par des acides comme : HCl, H₂SO₄, HClO₄...etc, la conductivité peut atteindre 100 S/m. Un grand progrès a été réalisé par Cao et al en utilisant les acides organiques fonctionnalisés. La présence d'anions massifs sépare les chaînes moléculaires de polymère et diminue l'interaction entre les chaînes afin de rendre les polymères solubles [84]

I.4.5. Quelques propriétés de la PANI

a) Les propriétés électriques

Des études menées en 1985 par Travers et al.[85] montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de 5 S.cm⁻¹ à pH=0 et de 10^{-9} S.cm⁻¹ à pH=6 à 300 K. MacDiarmid et al. [86] mesuraient alors une conductivité qui passe de 10^{-11} S.cm⁻¹ à 1 S.cm⁻¹ en allant des pH neutres aux pH très acides. Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux. En effet, les films de PANI dopés de 200% présentent une conductivité de 1000 S.cm⁻¹ à température ambiante [87].

b) Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation [88] La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (Fig. I.17).

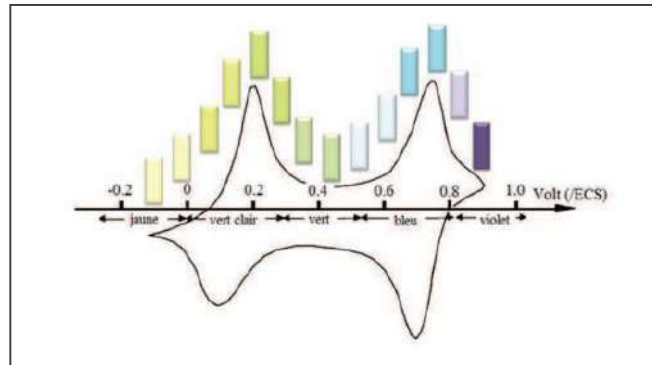


Figure 1.17: Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.

En effet elle est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semioxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet [89]

c) Les propriétés d'inhibition de la corrosion

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui-même réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985, quand De Berry montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [90] L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état émeraude Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable, formant une couche protectrice qui empêche des oxydations ultérieures : c'est une passivation. A l'interface, le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en leucoéméraude Base. La PANI retrouve alors son état émeraude Base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde [91]

Comme nous avons pu le constater, la polymérisation de l'aniline se produit tête à queue (Head to Tail, en anglais) [92] ce qui conduit à la formation des groupements amine et imine. Cependant, la possibilité du couplage entre les fonctions amines est nulle. Afin que nous puissions avoir ce couplage et d'étudier le polymère résultant, nous avons choisi une molécule aromatique ayant deux groupements amines en position para (c'est ce que nous verrons au chapitre 3). Donc, nous allons aborder dans la partie qui suit, quelques propriétés des polymères à base de diamines aromatiques.

I.5. L'électrodéposition :

I.5.1. Définition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications

I.5.2. Principe de l'électrodéposition

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électrodépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones.[93]

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes, Me^{n+} , en atomes métalliques, Me, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante :



L'ion réduit doit s'intégrer donc dans le réseau cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode (cuivre dans notre cas) selon une structure définie.[94]

I.5.3. Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro cristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes

I.5.3.1. Le transfert de masse

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;

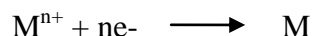
La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;

La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...) ;

Forme géométrique complexe du substrat.

1.5.3.2. Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante :



Où M^{n+} est l'ion métallique et n, sa valence. Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz). [95]

1.6.électropolymérisation

1.6.1.Définition

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et un électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant.

Le processus de l'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat métallique et le monomère présent dans la solution, c'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire. Enfin, il faut prendre garde au fait que l'électropolymérisation est un procédé très différent de l'électrophorèse pour laquelle le polymère est présent dans la solution dès le début.

Dans la littérature, l'électropolymérisation est considérée comme une méthode d'obtention de films conducteurs électroniques cohésifs et adhérents. La technique ne nous semble toutefois pas limitée aux films conducteurs électroniques, la conductivité pourrait en effet également être de nature ionique. Il nous paraît aussi possible de former par électropolymérisation une couche couvrante et cohérente d'un dépôt peu ou pas conducteur mais dans ce cas, cette couche ne pourra pas croître. La littérature précise encore que, pour qu'un tel procédé donne un revêtement continu sur le substrat, le polymère doit être insoluble dans l'électrolyte et que la réaction de polymérisation ne peut pas avoir lieu dans une direction perpendiculaire au substrat. Cette dernière affirmation nous semble, une fois encore, assez limitative. Il est en effet possible d'imaginer un procédé dans lequel des molécules de polymères croîtraient sous forme colonnaire dans la direction perpendiculaire au substrat et supposer l'existence entre ces colonnes polymériques de forces qui donneraient une certaine cohérence au film, sans la moindre présence d'une quelconque porosité ouverte.[96]

1.6.2.Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme d'électropolymérisation anodique implique plusieurs étapes consécutives électrochimiques (E) telles que des transferts électroniques et chimiques (C) telles que la

formation de liaisons ainsi que les déprotonations. Le schéma général du mécanisme de l'électropolymérisation d'un hétérocycle à cinq carbones est représenté dans la figure . L'étape initiale (E) est une oxydation à un électron du monomère vers un radical cation. Hapiot et al. sont les premiers à déterminer la durée de vie des radicaux cations du pyrrole à l'aide de la voltamétrie cyclique sur ultra microélectrode à très haute vitesse de balayage . Il a prouvé que la durée de vie d'un radical cation était très petite. La deuxième étape est une réaction chimique (C); Un couplage entre deux radicaux cationiques produisant un dihydrodimère dicationique. Ce dernier subit plus tard, une double déprotonation et une réaromatisation formant un dimère. L'aromatisation est une force motrice de l'étape chimique. Ce mécanisme, correspondant au schéma initialement proposé par Diaz, a également été confirmé par les calculs théoriques de Waltman et Bargon . Le couplage se produit principalement dans la 2ème position du cycle ; Ceci est dû à sa grande réactivité, résultant de la grande densité de spin.

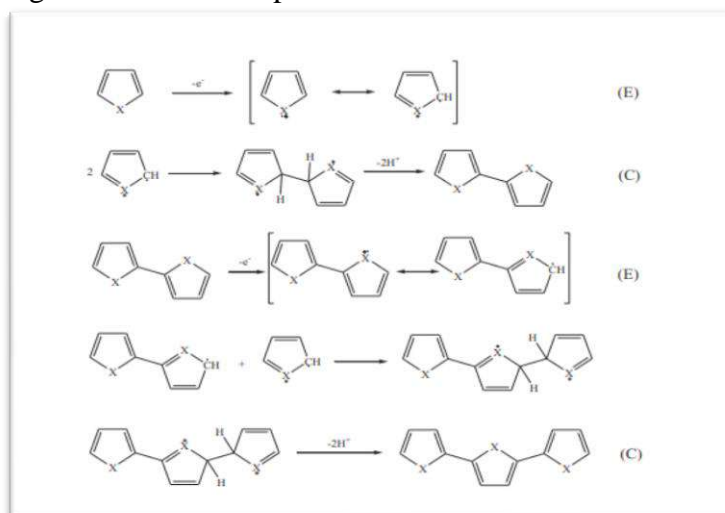


Figure I.18 : Schéma Général de l'électropolymérisation par voie anodique (avec X=NH, S ou O).

Le dimère formé qui est plus facilement oxydable que le monomère à cause de sa longueur de conjugaison, est instantanément réoxydé au contact de l'électrode, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation, et ainsi de suite. Lorsque les chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles précipitent à la surface de l'électrode et form [97]

1.6.2-1. Electro polymérisation d'un film de polymère :

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [98] La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode pour l'obtention d'un film

de polymère. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électro polymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation.

1.6.2-2-. Electro polymérisation d'un film de polyaniline:

Les premiers articles traitant de l'électro polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [99] Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes (travail, référence, contre-électrode).

1.6.5. Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [100] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

- La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance.
- Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :
 - Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline.
 - Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance.

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde pour donner la forme pernigraniline.

- Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère.

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupement azo).

I.7. Les batteries à base de bioxyde de plomb PbO_2

I.7.1. Introduction

Parmi les différents types d'accumulateurs qui existent actuellement, l'accumulateur au plomb, de Plante inventé en 1860, reste encore le plus répandu et le plus utilisé. Il possède en effet plusieurs avantages: ses composants sont bon marché, sa force électromotrice, lors de la décharge la différence de potentiels aux bornes est beaucoup plus constante et supérieure à celle des accumulateurs alcalins (Ni-Fe et Ni-Cd). Ceci explique que l'accumulateur au plomb reste un sujet de recherche, le but principal étant l'obtention d'une énergie spécifique de plus en plus élevée [101].

Le stockage d'énergie électrochimique dans les batteries est attrayant car il est compact, facile à déployer, économique et fournit une réponse pratiquement instantanée à la fois à l'entrée de la batterie et à la sortie du réseau vers la batterie. Les batteries au plomb offrent une solution fiable et économique qui peut être adaptée à différents types d'applications de stockage d'énergie [102].

I.7.2. Gaston Planté - L'inventeur de la batterie au plomb

En 1859, le physicien français Gaston Planté étudia la polarisation de deux électrodes identiques immergées dans une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique. Il a étudié différentes électrodes, notamment des électrodes en argent, en plomb, en étain, en cuivre, en or, en platine et en aluminium. Il ont établi que, selon le type d'électrodes utilisées, les cellules étaient polarisées à différents niveaux lorsque le courant électrique traversait les électrodes et que les cellules devenaient des générateurs de courant inverse. Il a résumé les résultats de toutes ces expériences dans son article intitulé "Recherches sur la polarisation voltaïque", publié dans Comptes Rendus de l'Académie des sciences de France en 1859

Gaston Planté a établi que le courant secondaire (comme on l'appelait alors) qui traversait une cellule avec des plaques de plomb séparées par des bandes de caoutchouc et immergées dans une solution d'acide sulfurique à 10% était la plus haute et coulait pour la plus longue période de temps par rapport à toutes les autres cellules testées. Cette cellule avait aussi la tension la plus élevée. Le 26 mars 1860, Gaston Planté a présenté devant l'Académie des sciences la première batterie rechargeable au plomb comprenant neuf cellules connectées en

parallèle et présentée une conférence intitulée "Nouvelle pile secondaire en grande puissance" (Fig. I-19) C'était pratiquement l'acte de naissance de la batterie de plomb.

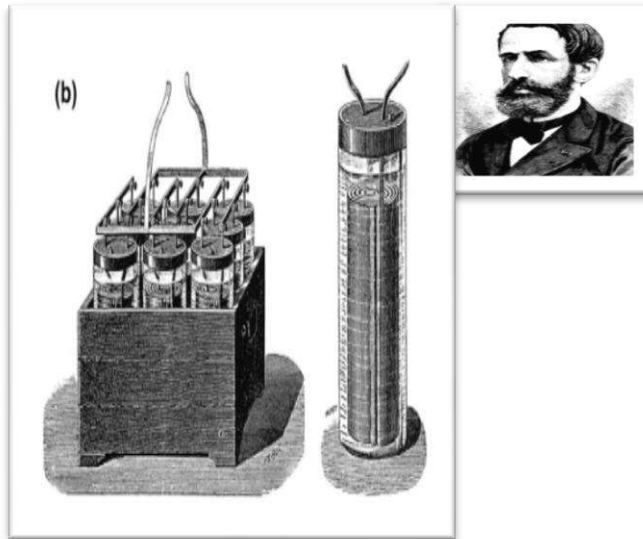


Figure I.19: (a) Portrait de Gaston Planté; (b) le premier accumulateur au plomb rechargeable comprenant une série de neuf cellules connectées en parallèle.

I.7.3. Développement de nouvelles technologies pour la fabrication de batteries au plomb

L'application de batteries au plomb était limitée en raison de la lenteur du processus de fabrication des électrodes et de leur faible capacité. À la fin des années 1870, une nouvelle technologie était nécessaire pour la fabrication du plomb. En 1881, Camille Faure revêtit les plaques de plomb d'une pâte à base d'oxyde de plomb rouge, d'acide sulfurique et d'eau, puis les chargea pour former des masses actives de Pb et PbO₂. L'énergie spécifique de la batterie a augmenté pour atteindre 8 Wh kg⁻¹ à 10 heures de débit de décharge.

Année	Auteur	Événement
1860	Planté	- Première batterie en feuilles de plomb comme matière active immergée dans l'acide sulfurique à 10 %.
1881	Faure	- Feuilles de plomb comme électrode négative et oxyde de plomb appliqué sur des feuilles en plomb comme électrode positive.
1881	Sellon	- Invention de la grille à base d'alliage plomb-antimoine.
1881	Volcmar	- Plaque perforée qui sert comme support pour l'oxyde.
1882	Brush	- Application mécanique de PbO sur grille de plomb.

1882	Gladstone et Tribe	-La théorie de la réaction de double sulfatation de la batterie au plomb . $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$
1883	Tudor	- Mélange d'oxyde de plomb-plomb métallique appliqué sur la grille pré- traitée selon la méthode de Planté.
1886	Lucas	- Plaque de plomb formée dans une solution de chlorate ou perchlorate.
1890	Phillipart	- Apparition des premières électrodes tubulaires.
1890	Woodward	-La première batterie à électrodes tubulaires.
1935	Haring et Thomas	-La grille à base d'alliage plomb-calcium .
1954	Storez	-L'ajout de l'arsenic pour améliorer la résistance à la corrosion de la grille
1956	Bode et Voss,	- Nouvelle phase appelée alpha PbO_2 .
1957	Ruetschi et Cahan,	- confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO_2 (alpha et bêta)
1968	Duisman et GiaqueBeck et Wynne	-Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation.

Tableau I-4: Chronologie de développement de la batterie au plomb.[103]

I.7.4.Premières applications de batteries au plomb dans la vie humaine

Ainsi, au début des années 1880, une batterie en plomb de grande capacité et de technologie de fabrication relativement simple est créée. Cette batterie a rapidement trouvé diverses applications pratiques.

En 1881, Gustave Trouvé utilisa pour la première fois une batterie en plomb dans son automobile électrique à trois roues, qui atteignait une vitesse de 12 km / h.

En 1886, le premier sous-marin à propulsion par batteries au plomb est lancé en France. Une batterie d'acide au plomb a été montée dans un petit ballon dirigeable propulsé à une vitesse de 4 m s⁻¹.

En 1899, Camille Jenatzy atteint un record de vitesse de 109 km/h avec sa voiture électrique en forme de cigare alimentée par des batteries de plomb. La batterie acide de plomb a été rapidement adoptée par les technologies de télécommunications émergentes: d'abord en télégraphe électrique Morse, puis par les compagnies de téléphone aux États-Unis.

En 1882, la ville de Paris installe un système de distribution d'électricité pour l'éclairage comprenant une combinaison de dynamos et de batteries au plomb. La première rue éclairée électriquement était les Grands Magasins du Louvre à Paris («la ville des lumières»).

En 1883, Planté fournit au Palais impérial de Franz Josef à Vienne des équipements fixes et portables pour l'éclairage. La batterie au plomb s'est progressivement déployée dans divers secteurs de l'industrie et est devenue un moyen important de production et de stockage d'énergie électrique. Ainsi, la première étape du développement du système de batterie au plomb et de la technologie de fabrication a été achevée.[104]

1.7.5. Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclée à plus de 97%. Aujourd'hui il existe non pas un type de batterie d'accumulateurs au plomb, mais différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient : la batterie au plomb s'est améliorée et spécialisée au fil des ans, et continuera de l'être.

La batterie d'accumulateurs au plomb est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque...

À ces domaines sont adaptées des technologies d'accumulateurs au plomb, qui se caractérisent notamment par l'épaisseur et les alliages des grilles, un électrolyte liquide ou immobilisé, une concentration d'électrolyte, des plaques planes ou tubulaires...

Le marché mondial des batteries (toutes technologies confondues) regroupe 3 catégories : les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 (Figure 20) ce qui représente 65% de la production totale

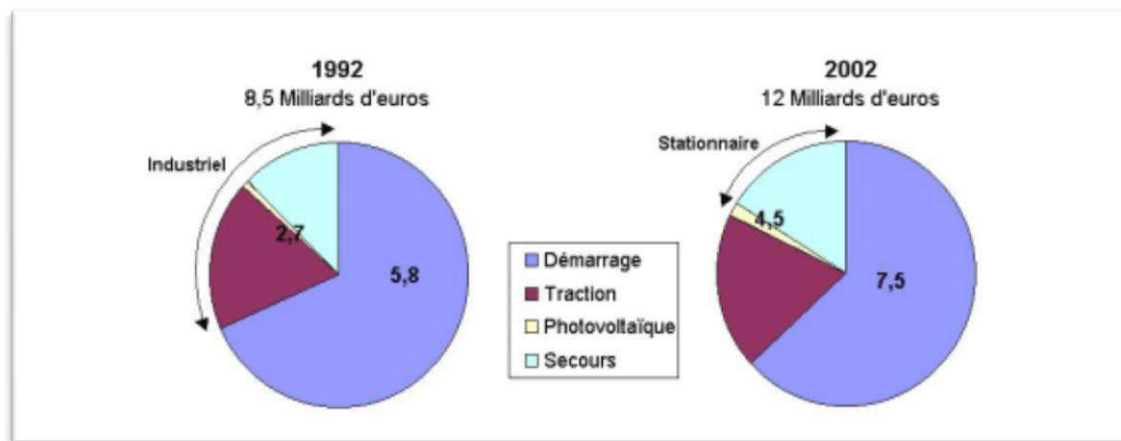


Figure I.20 : Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb[105]

I.7.6. Constitution de la batterie au plomb

Un accumulateur de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives (cf. I.1.4.1 et I.1.4.2), d'un séparateur micro poreux (cf. I.1.4.4) et d'un électrolyte (cf. I.1.4.5).

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées en alternance (Figure 21). Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de l'élément (cf. I.4.1.1). Par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur micro poreux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3). Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux (6) et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément.

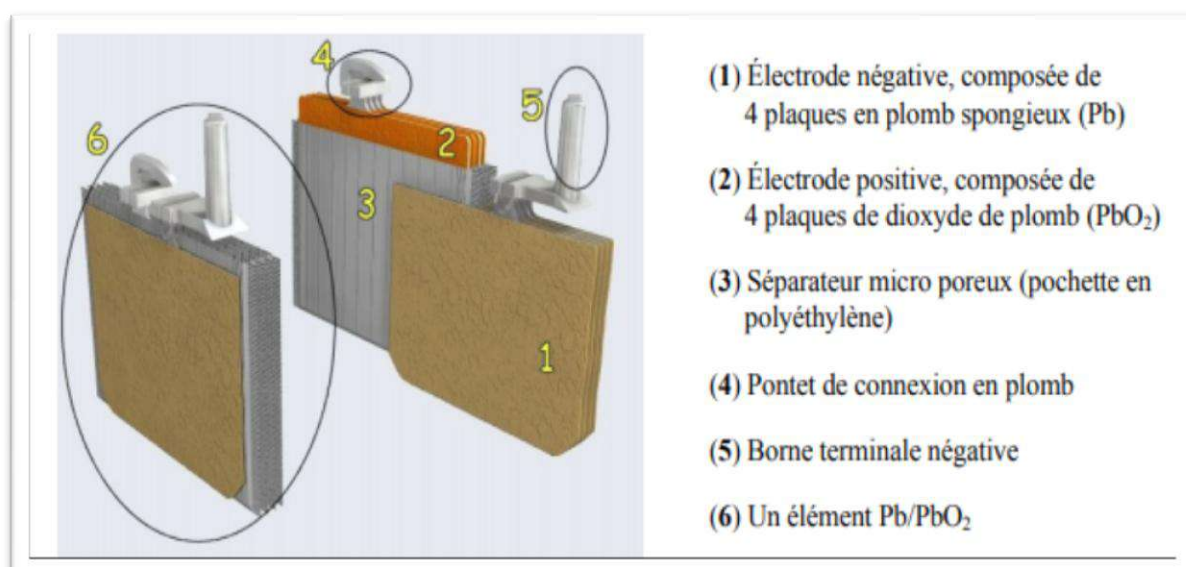


Figure I.21 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène, PVC ou ABS) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits (Figure 22). Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

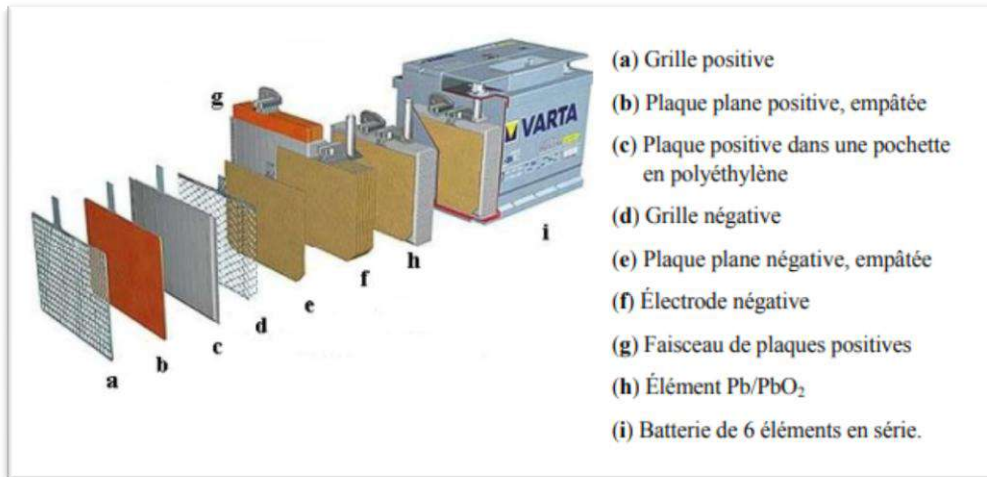


Figure 1.22 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage

1.7.7.Principe électrochimique de batterie au plomb

Il est nécessaire de comprendre les phénomènes chimiques de base gouvernant le fonctionnement des batteries afin de pouvoir justifier les choix des méthodes, des modèles, et par la suite mieux interpréter les résultats de ces interactions. Le schéma de principe d'une cellule électrochimique est illustré par la] Lors d'une décharge de l'accumulateur, la réaction d'oxydation qui se produit à l'anode libère un ou des électrons dans le circuit extérieur. Ces électrons circulent alors jusqu'à la cathode où ils participent à la réaction de réduction (gain d'un ou plusieurs électrons). Simultanément, les anions et les cations migrent dans la solution électrolytique entre les deux électrodes afin de préserver l'équilibre des charges. Lorsque l'anode est complètement oxydée (ou la cathode totalement réduite), ces réactions s'achèvent et la batterie est déchargée. Quant à la charge, elle est réalisée en appliquant un courant électrique aux électrodes afin d'engendrer les réactions inverses.

En décharge, l'anode est la borne négative de la batterie et la cathode est la borne positive. Par contre, en phase de charge l'électrode négative est la cathode et le positif est l'anode, les électrons circulant alors dans l'autre sens.[106]

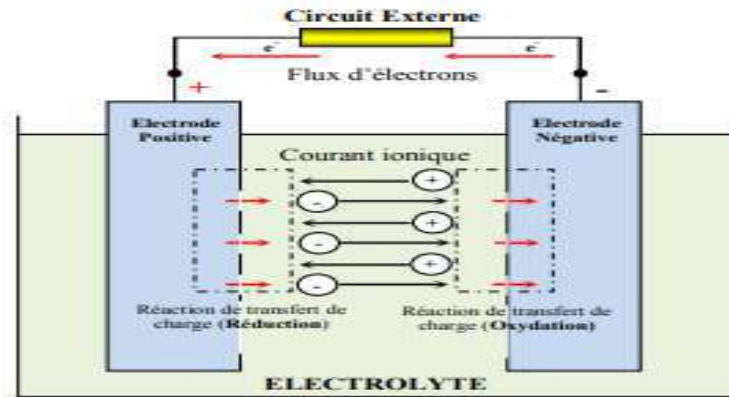


Figure I.23 : Cellule électrochimique de base.[107]

I.7.8. Etudes du plomb à l'électrode négative

Comme nous l'avons vu, les performances d'une cellule plomb soluble-AMS sont principalement limitées par l'électrochimie du dioxyde de plomb à l'électrode positive, la réduction incomplète et le dégagement d'oxygène limitant le rendement faradique alors que la cinétique de réaction diminue l'efficacité énergétique. Cependant, même si sa cinétique est élevée, que sa dissolution n'est pas limitant et que son adhérence sur de nombreux substrats est bonne, le plomb n'est pas exempt de défauts. Il arrive sous certaines conditions que la formation de dendrites court-circuite la cellule par contact avec l'électrode positive. (La figure I-24) présente une photographie prise en microscopie électronique à balayage illustrant des dendrites formées après une charge de trois heures à 20 mA/cm² sur carbone vitreux réticulé et ayant mené à un court-circuit de la cellule. Un certain nombre d'additifs d'électrolyte ont donc été passés au crible en vue de prévenir la formation de dendrites. La qualité des dépôts de plomb a également été étudiée sur une grande gamme de concentrations en Pb²⁺ et en acide.

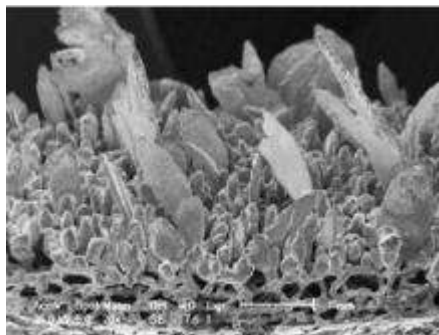


Figure I-24: Photographie par microscopie électronique à balayage du dépôt de plomb formé sur carbone vitreux réticulé après charge de la cellule à 20 mA/cm² pendant 3h. [Haz05]

I.7.9. Etudes du dioxyde de plomb à l'électrode positive

S'il existe une littérature abondante sur les propriétés du PbO_2 électro déposé à partir de bains électrolytiques divers, notamment pour son application potentielle dans le traitement oxydatif des effluents, peu d'études concernent les électrolytes à base d'acide méthane sulfonique. De la même manière, l'électro dissolution du PbO_2 a été très peu étudiée, encore moins en milieu AMS. L'équipe de Southampton a donc procédé, d'une part, à une caractérisation des couches de dioxyde de plomb obtenues en milieu AMS en fonction des conditions de courant, de température et des concentrations en espèces actives, puis s'est focalisée sur les propriétés du PbO_2 au cours du cyclage dépôt/dissolution. L'électrode utilisée est un composite carbone/polymère.[108] .

Référence

- [1] R.F. Lane et A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401.
- [2] L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5905.
- [3] A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001)
- [4] J.P. Evan, *Adv. Electrochemical Sci. Eng.* 1 (1990)75.
- [5] J. Bockris, B.E. Conway, *ElectrochimicaActa*, 3 (1961), p. 340
- [6] J. Bockris, B.E. Conway, *ElectrochimicaActa*, 3 (1961), p. 340
- [7] J. Heinze, Electronically conducting polymers, *Electrochemistry IV* vol .152 (1990) 1-47
- [8] [S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith, et A. B. Laconti, « Advanced double layer capacitors », *Journal of power sources*, vol. 29, no. 3_4, p. 355–364, 1990.]
- [9] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, et J. P. Ferraris, « Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors », *Journal of power sources*, vol. 47, no. 1, p. 89–107, 1994.
- [10] M. Ue, « Double-Layer Capacitors », *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, p. 243–269, 2011.
- [11] <http://tox.etm.free.fr/plomb.html>
- [12] Hand Book of Inorganic Chemicals Pradyot Patnaik, Ph.D ISBN 0-07-049439-8
- [13] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982), New york.
- [14] Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films A. B. Velichenko,^{a,*} R. Amadelli,^{b,z} A. Benedetti,^c D. V. Girenko,^a S. V. Kovalyov,^a and F. I. Danilova
- [15] W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 2116 (1969) 1076.
- [16] F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 (1962) 1563
- [17] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA (1968) 254.
- [18] U.B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42.
- [19] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982) New york.
- [20] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, *Valve-Regulated Lead–Acid*
- [21] P. Pascal, *Nouveau traité chimie de chimie minérale*, Tome VII, ed., Masson
- [22] U.B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42
- [23] P. D'antonio, A. Santoro, *Acta Cryst.*, B 36, (1980)

- [24] Katz Th. Katz, Ann. Chimie, 5 (1950) 5.
- [25] A. I. Zaslavskii, Yu. D. Kondrashov and S. S. Talkachev, Rappor. Akad. Nauk S.R, 75 (1950) 559.
- [26] E. Weiss, "Luminescence of Pb_2^+ ions," Phys. Star. Sol., 143 (1987) 131-133.]
- [27] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 8.
- [28] J.R. Pierson, Electrochem. Technol., 5 (1967) 323
- [29] V. Arkel, R. Ferrar, Cristallographie des Métaux, Tome III, (1978).
- [30] M. Dimitrov, D. Pavlov, J. Power Sources, 93 (2001) 234.
- [31] D. Pavlov, L. Bogdanova, J. Electrochem. Soc, 131 (1984) 1468.].
- [32] D. Pavlov, L. Bogdanova, J. Electrochem. Soc, 131 (1984) 1468. .
- [33] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, J. Power Sources, 141 (2005) 316.]
- [34] Etudes fondamentales et réacteurs innovants pour batteries redox à circulation de type « plomb soluble/acide méthanesulfonique ». Alexandre OURY. DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 2006
- [35] Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de α - PbO_2 . Malika FOUZIA. DOCTORAT 2011.
- [36] P. Chartier, N. Guyen, J. Power Sources, 13 (1984) 223.
- [37] Z. Takahira et K. Kanamura, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1643
- [38] J. Garche, J. Power sources 30 (1990) 47
- [39] D. Pavlov, I. Balcanove, P. Rachev, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 2390.
- [40] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, Solid State Ionics, 127 (2000) 49.
- [41] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, J. Power Sources, 158 (2006) 837-840
- [42] J.P. Pohl et H. Rickert, J. Phys. Chem, 112 (1978) 117.
- [43] F.B. Itcher et H.S. Panesar, J. Power Sources, 36 (1991) 439
- [44] P. Rüetschi, J. Electrochem. Soc. 139, 5 (1992) 1347-1351..
- [45] R. Fitas, Thèse doctorat d'état, UFA Sétif Algérie (1998).
- [46] Rüetschi P. Rüetschi et R. Giovanoli, J. Power Sources, 13 (1991) 81.. P. Rüetschi, J. Electrochem. Soc. 139, 5 (1992) 1347-1351.
- [47] P. Rüetschi, J. Electrochem. Soc. 139, 5 (1992) 1347-1351.

- [48] Leade Acid Batteries: Science and Technology A Handbook of LeadeAcid Battery Technology and its Influence on the Product Detchko Pavlov
- [49].Leade Acid Batteries: Science and Technology A Handbook of LeadeAcid Battery Technology and its Influence on the Product Detchko Pavlov
- [50] Etudes fondamentales et réacteurs innovants pour batteries redox à circulation de type « plomb solubleacide méthanesulfonique ». Alexandre OURY. DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 2006.
- [51] H. LETHEBY; J. Chem. Soc. 15 (1962) 161.
- [52] ÉLABORATION ET MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ÉLECTROPOLYMERISATION DE POLYMÈRES CONDUCTEURS SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE . Ahmed-Yassin ALI OMAR DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE.
- [53] Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'azométhines. BOUCHAREB Youcef. MAGISTER EN CHIMIE 2012
- [54]Conducting polymer coatings in electrochemical technology Part 1 – Synthesis and fundamental aspects S. A. Campbell¹ , Y. Li¹ , S. Breakspear² , F. C. Walsh³ and J. R. Smith*¹
- [55]U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [56]U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [57] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3 éd., New Jerse Wiley,2007
- [58]Conducting polymer coatings in electrochemical technology Part 1 – Synthesis and fundamental aspects S. A. Campbell¹ , Y. Li¹ , S. Breakspear² , F. C. Walsh³ and J. R. Smith*¹
- [59]Conducting polymer coatings in electrochemical technology Part 1 – Synthesis and fundamental aspects S. A. Campbell¹ , Y. Li¹ , S. Breakspear² , F. C. Walsh³ and J. R. Smith*¹
- [60] Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone. Mme Ahlem RAIES. THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY PREPAREE A "CENTRALESUPELEC" 2015
- [61] Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères. Thèse de doctorat ès-sciences Spécialité : Chimie Analytique et Physique. De Mounia GUERGOURI . 25/ 06 / 2012
- [62]Conducting polymer coatings in electrochemical technology Part 1 – Synthesis and fundamental aspects S. A. Campbell¹ , Y. Li¹ , S. Breakspear² , F. C. Walsh³ and J. R. Smith*¹
- [63]Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone. Mme Ahlem RAIES. THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY PREPAREE A "CENTRALESUPELEC" 2015

[64]ÉLABORATION ET MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ÉLECTROPOLYMERISATION DE POLYMÈRES CONDUCTEURS SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE . Ahmed-Yassin ALI OMAR DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

[65]H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161.

[66]A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc Trans.*, **1910**, 97, 2388.].

[67]. W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1*,**1986**, 82, 2385.].

[68] E.Woodhead, *J. Chem. Soc.*,, vol. 97, p. 2388, 1910. G.Woodhead, *J. Chem. Soc*, vol. 101, p. 1117, 1912).

[69](G.Woodhead, *J. Chem. Soc*, vol. 101, p. 1117, 1912) ,(M. Scully, *Synth. Met*, vol. 55, n° %1183, 1993.)

[70] K.Bienkowski, *Synthetic Metals*, Vols. %1 sur %2135-136, pp. 159-160, 2003.

[71]C. Chiang, *Synthetic Metals*, vol. 13, pp. 193-205, 1986.

[72] Mémoire de fin d'étude . Amélioration des performances de la plaque négative de la batterie plomb-acide par la polyaniline . Présenté par : NAIM Hind

[73] J. Joo, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65, 2278].

[74]M. Angelopoulos, J. M. Shaw, M. A. Lecorre, M. Tissier, *Microelect. Eng.*1991,13,515

[75] W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc*, 1985, 132, 1022.

[76] T. Mäkelä, S. Jussila, M. Vilkmann, H. Kosonen, R. Korhonen, *Synth. Met.*, 2003, 135,41.

[77] D. Cotteville, A. Le Méhauté, C. Challiou, *J. Chim. Phys.*, 1998, 95, 1502.

[78] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, 1992, 353, 477.

[79] Effect of Elevated Temperature on the Reactivity and Structure of Polyaniline Macromolecules 2002, 35, 7575-7581 Raji Mathew,†Dali Yang,‡Benjamin R. Mattes,‡ and Matthew P. Espe

[80] E. Kim, Y. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, 447, 173.].

[81] R.F. Lane et A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem*, 77 (1973) 1401.

[82] B.Hassene, « synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion : application aux circuits de refroidissement », thèse, université badji mokhtar-annaba,2014

[83] M. guergouri « synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères », thèse, l'université paris diderot- paris7-2012

[84] Hal id: tel-00596089.https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00596089v2.submitted on 26 may 2011

- [85] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 195
- [86] A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri; W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg, M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; *Springer Series in Solid State Sciences*, 63 (1985) 218
- [87] W. Li, M. Wan, *Synth. Met.*, 92 (1998) 121
- [88] J. L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993)
- [89] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*, 85 (1997) 13/A. Malinauskas, R. Holze, *Synth. Met.*, 97 (1998) 31/J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1381
- [90] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022].
- [91]M. Kraljic, Z. Mandic, L. J. Duic, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 181.
- [92]A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.*, 97 (1910) 2388.
- [93]C. Léger « L'Électrodeposition en cellule mince sous l'œil d'un interféromètre : une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (1999)
- [94]F. Hamadach, « Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique », Thèse de doctorat, USTHB, Alger, (2005)
- [95]Elhachmi GUETTAF TEMAM. Doctorat en Chimie Industrielle .Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion
- [96]G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch et L. Renard, *J. Appl. Electrochem*; 22 (1992) 756-764
- [97] Thèse de doctorat ès-sciencesent un film. Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères de Mounia GUERGOURI épouse BENSEGUENI de 25/ 06 / 2012
- [98]Evan,J.P,the electrochemistry of conducting polymers.*Advances in electrochemical sciene and engineering*, 1(1990)75..
- [99] Mohilner, D.M.,Adams, R.N., and Argersinger, W.J., Investigation of the Kinetics andMechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962. 84(19): p. 3618-3622.
- [100] L. J. Duic, Z. Mandic, and F. J. Kovacicek, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1, 105–111 (1994).]
- [101]JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 11 (1981) 373-386

[102] Lead batteries for utility energy storage: A review Journal of Energy Storage Volume 15, February 2018, Pages 145-157

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X17304437>

[103] Etude comparative des propriétés électriques de PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique. DERAFA IMAD. MAGISTER 2014. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF- 1

[104] Lead-Acid Batteries: Science and Technology .A Handbook of Leade Acid Battery Technology and its Influence on the Product of Detchko Pavlov

[105] THÈSE Docteur de l'Université Montpellier . Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours

[106] THÈSE pour obtenir le grade de Docteur de de Guillaume DILLENSEGER l'Université Montpellier . « Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours » le 14 décembre 2004

[107] THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES PRESENTE PAR Mr. BOUTTE Aïssa de « la Identification des paramètres internes d'une batterie pour des applications photovoltaïque »s le 01 juillet 201

[108] THÈSE pour obtenir le grade de Docteur de de Guillaume DILLENSEGER l'Université Montpellier . « Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours » le 14 décembre 2004

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

II.1. Voltamètre cyclique :

II.1.1. Introduction :

La voltampérométrie cyclique est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques.

II.1.2. Principe de la méthode :

La voltamétrie est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet de calculer le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance à la polarisation (R_p). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltamétrie cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage potentiodynamique à trois électrodes. E_{corr} correspond au potentiel à partir duquel le film de passivation s'altère et de ce fait la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique (I_c) ou la densité de courant critique (i_c) qui sont les valeurs à atteindre pour passer le matériau. [1]

La technique de voltamètre cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. La Figure (II.1) montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de Voltamètre cyclique.

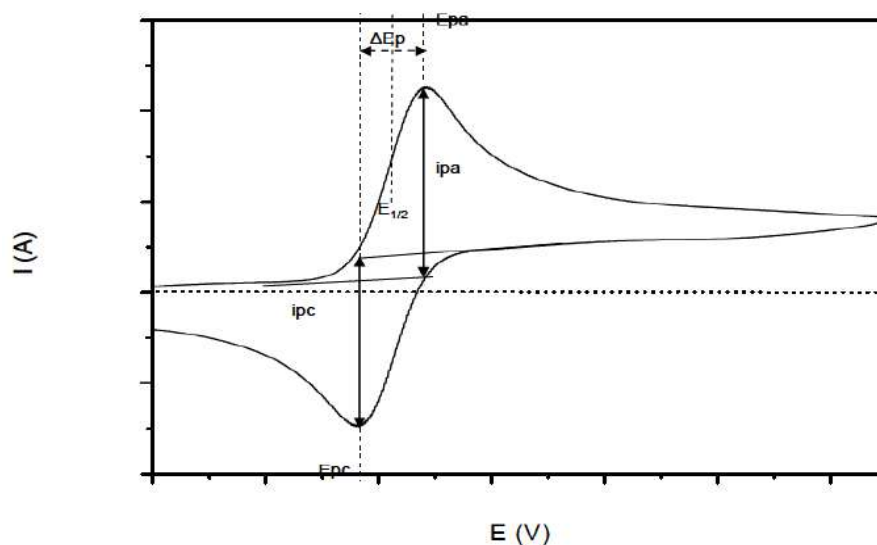


Figure II.1. : L'allure générale de la courbe voltamètre cyclique et ses grandeurs Caractéristiques

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (1)$$

$$E^{1/2} = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc}) \quad (2)$$

Sur la courbe de la figure (II.1), il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation (anodique) E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation i_{pa} . Au potentiel du pic de réduction (cathodique) E_{pc} , on mesure le courant faradique i_{pc} . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée. Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel $E^{1/2}$ (relation (2)) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p (relation (1)), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible, $\Delta E_p = 0,058/n$ (n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu).

➤ ***Expression mathématique du courant et du potentiel de pic :***

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Randels et Sevcik pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis de mettre en évidence les relations dérivant des courbes expérimentales des balayages cycliques. [2]

• **Système rapide**

Lorsque le transfert d'électron est rapide, la cinétique est sous contrôle de la diffusion de l'espèce électroactive, le courant de pic est donné par l'expression:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2}$$

• **Système lent**

Lorsque la cinétique du transfert électronique est lente, la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge, le courant de pic est donné par l'expression:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R$$

• **Système quasi-rapide**

Dans ce cas, la forme du voltampérogramme est intermédiaire entre les deux situations précédentes. Elle dépend en même temps de la réaction de transfert de charge et de la diffusion, l'expression du courant devient :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2}$$

K_S : Constante de vitesse

α : Coefficient de transfert

D_R : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C_R : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/cm^3 [2]

v : Vitesse de balayage mV/s

A : Surface d'électrode en cm^2

n : Nombre total d'électrons transférés

➤ **Critères de discrimination entre les différents systèmes mécanismes électrochimiques :**

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

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

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

a - de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

b - de pente différente de zéro et égale à $30/nF$: il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite : on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électro actives . Les critères de discrimination [3]

II.1.3. Avantages de la méthode :

On peut citer :

- la rapidité de la mesure et la possibilité de limiter le nombre de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- l'étude de l'oxydation des produits formés à l'électrode.
- la possibilité d'étudier des réactions inverses.
- l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction (Nature, concentration.....). [4]

II.2. Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique).

$$I = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

Avec :

i : Densité du courant appliquée.

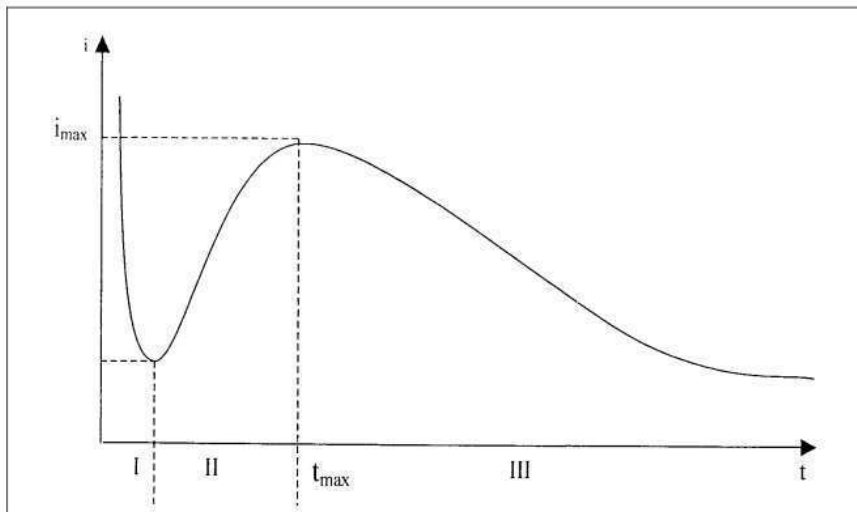
n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday : 96500c.

D : Coefficient de diffusion.

C : Concentration.

t : Temps.



La figure II.2 : comprend trois zones distinctes :

Zone 1: correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

Zone 2: correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3: correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive,

le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique. [5]

II.4. Impédance électrochimique :

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en terme de circuits électriques équivalents. Ces «circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. À partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Parmi les techniques non-stationnaires, les techniques d'impédance sont de plus en plus utilisées en électrochimie aussi bien pour des études académiques que pour des applications industrielles pour caractériser les processus aux électrodes. Cette technique repose sur l'analyse de la réponse en courant (en potentiel) à une perturbation de faible amplitude, souvent sinusoïdale, du potentiel (du courant) (Figure.II-3). La mesure s'effectue à potentiel de polarisation constant, dès que l'interface a atteint un état stationnaire, en faisant varier la fréquence d'analyse dans un large domaine de fréquences (souvent de 50 kHz à 0.001 Hz). On répète ensuite cette mesure tout au long de la courbe courant-tension dans le domaine de potentiel étudié. [6]

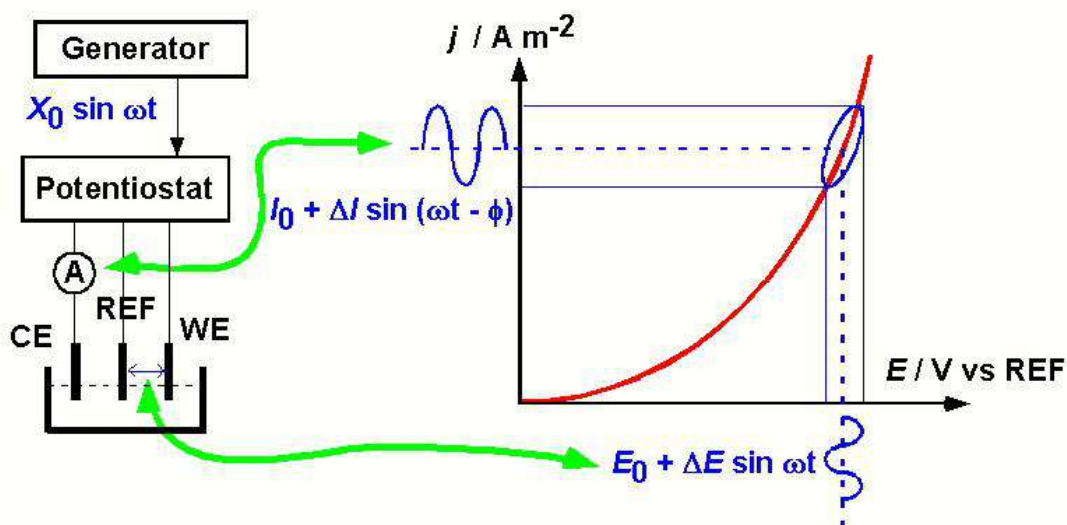


Figure II.3 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire M (E_0, I_0).

II.4.1. Principe de la méthode :

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \cdot \sin(\omega t)$$

Et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

Où:

φ : angle de phase ; ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = e / i$$

Le modèle de Rand les permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

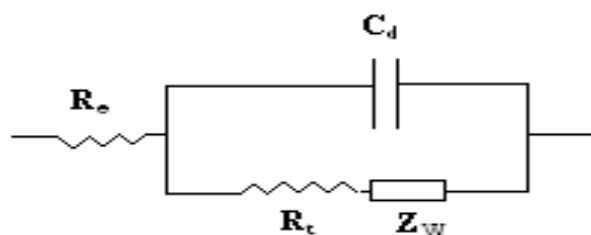


Figure II.4 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure (II.5). [6]

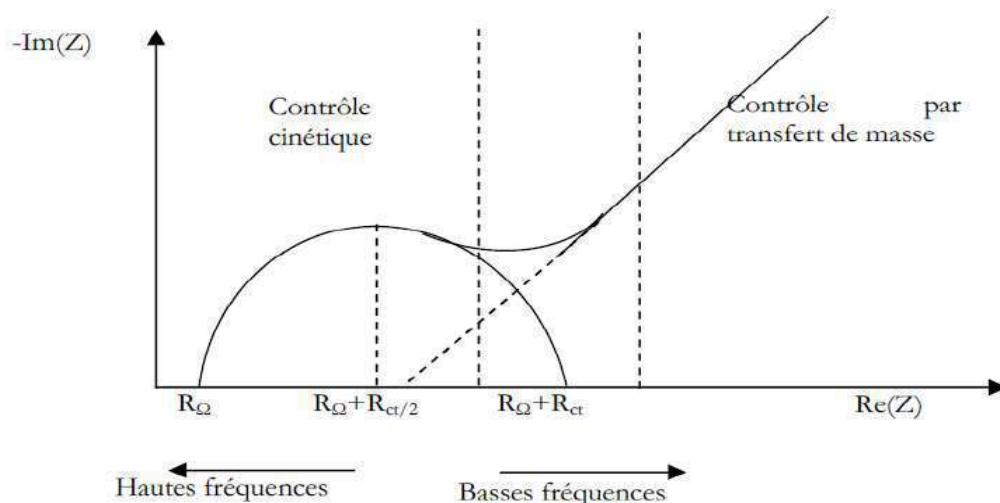


Figure II.5 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_Ω). Aux basses

fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R\Omega + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte $R\Omega$) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t).

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente. [4]

II.4. 2. Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

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

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- ✓ La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- ✓ b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques. [4]

II.5. montage à trois électrodes :

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGZ 301. La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure II.3). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes. Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure II.6. [7]

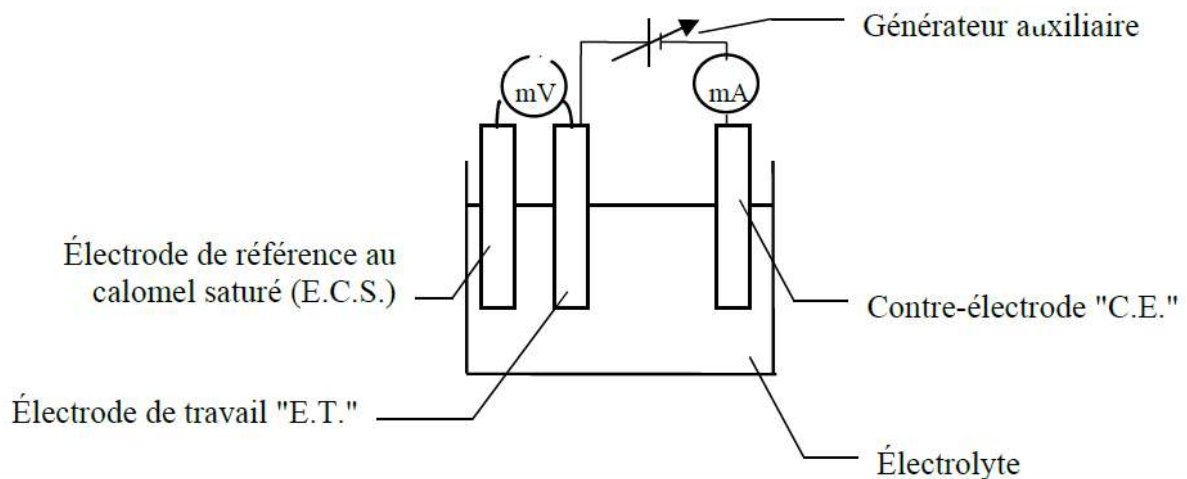


Figure II.6. Cellule d'électropolymérisation à trois électrodes.

II.5.1. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- a) **Electrode de travail** : fil de platine, pour l'étude cinétique un disque de platine de section égale à 0.07 cm^2 a été monté sur l'électrode tournante. Electrode à disque tournante est constituée d'un disque métallique horizontal immergé dans l'électrolyte est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical (figure.II.6).
- b) **Electrode auxiliaire (contre électrode)**: est un fil de platine.
- c) **Electrode de référence** : L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH . Ag/AgCl avec comme électrolyte une solution saturée en KCl (pour l'impédance). [6]

Référence

- [1] S. derbel mémoire de magister d'Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn 2014
- [2] Robert Rosset Denise Bauer Allen J. Bard Larry R. Faulkner principes méthodes et applications
- [3] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, méthodes et applications, Edit
- [4] A. bentara et A. jdidi mémoire de master sur Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal 2018
- [5] M. bouaouad Mémoire Magister 2014 de Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable
- [6] Thèse de doctorat élaboration et modélisation de la cinétique D'électropolymérisation de polymère conducteurs sous Champs magnétique
- [7] K. djafour et S. legsir .Mémoire Etude d'électropolymérisation de noir ériochrome T sur les électrodes 2015

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction :

Dans cette partie nous avons mis en place un dispositif expérimental pour étudier le développement de la technique des batteries à base de PbO_2 . Nous avons ensuite étudié l'électrodéposition de bioxyde de manganèse et l'électropolymérisation de monomère (aniline) sur un support métallique (Or).

La méthode électrochimique est généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces par la chronoampérométrie car elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces, ou la voltampérométrie cyclique est utilisée pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode de travail. Ces étapes sont décrites dans les parties précédentes.

III-1-Etude de l'électrodéposition de PbO_2 sur Or :

III-1-1- Essai à blanc :

Nous avons d'abord commencé l'étude en préparant une solution de sel support de KCl avec une concentration de (0,4 M) dans l'eau distillée. Nous avons ensuite fait une voltammétrie cyclique avec une vitesse de 50 mV/s, en balayant des potentiels entre -2V et +2V/ECS. Cette expérience blanche est faite pour prouver que tous les pics des résultats suivants proviennent à partir des espèces actives étudiées et placées dans la cellule.

D'après la courbe présentée ci-dessous, nous remarquons un domaine de stabilité de potentiel entre -1.5 et 1.5 V/ECS, donc on peut conclure que le balayage de potentiel dans ce domaine est possible dans notre étude. La courbe obtenue est représentée sur la figure(III.1)

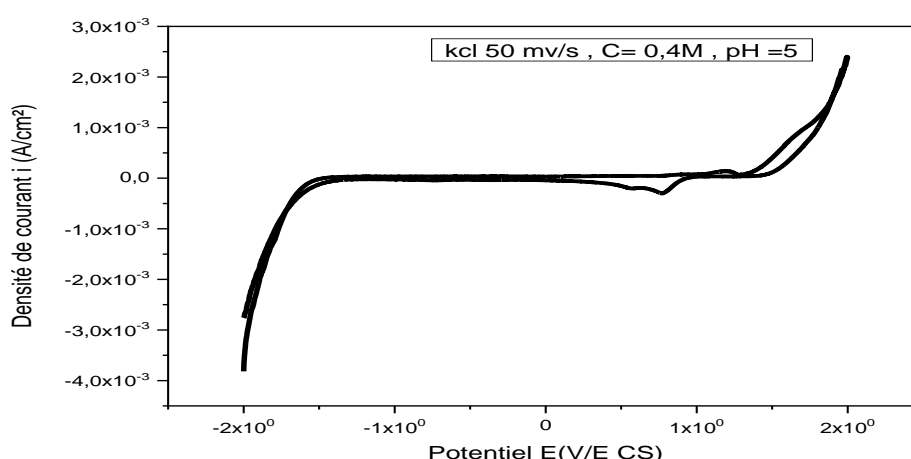


Figure III.1 : Voltammétrie Cyclique dans une solution de KCl 0.4M sur une électrode d'Or

III -1-2- Etude de l'électrodéposition de PbO_2 par voltammétrie cyclique :

III-1-2 -1 : Synthèse électrochimique du bioxyde de plomb

Dans cette partie nous avons préparé une solution de PbO_2 avec concentration 0.025 M dans une solution aqueuse. La solution est placée dans une cellule à trois électrodes pour réaliser la Voltammétrie cyclique. Les voltammogrammes sont représentés sur la figure III-2

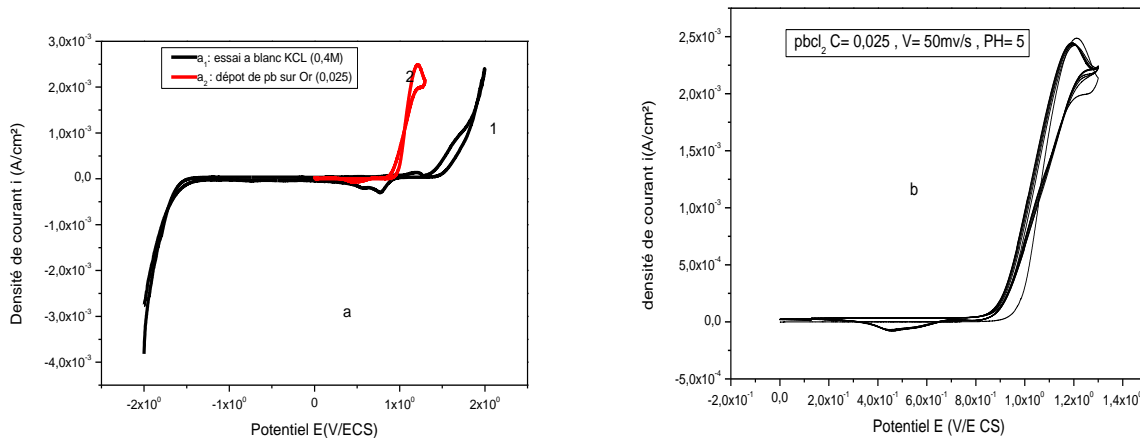


Figure III.2: Voltammétrie Cyclique qui présente l'électrodéposition de PbO_2 dans une solution aqueuse {a : comparaison entre l'Essai à blanc et VC de PbO_2 , b : VC de PbO_2 (0,025 M) avec balayage répétitif (10 cycles)} sur une électrode d'or. $V=50$ mV/s et $pH=5$

D'après le voltammogramme montré sur la figure (III.2-a) Qui correspond à la variation du potentiel en fonction du courant, dans un intervalle de potentiel allant de 0 V/ESC à 1,3 V/ESC. On constate un pic d'oxydation vers 1.2 V/E CS qui est attribué à l'oxydation de Pb bivalent en Pb quadrivalent qui se transforme en PbO_2 et se dépose sur l'électrode d'Or (figure III.2-a.2) et un pic de réduction vers 0,5 V/ECS qui correspond à la réduction de Pb(IV) en Pb(III) qui est totalement absent en absence de l'espèce électro active de $PbCl_2$ (figure III.2-a.1). Cela montre bien que les pics d'oxydation et de réduction proviennent de l'espèce électroactive Pb^{2+}

La figure (III.2-b) présente le balayage répétitif qui correspond à la variation du potentiel en fonction du courant, dans un intervalle de potentiel allant de 0 V/ESC à 1.3 V/ESC avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, le balayage répétitif montre bien qu'il n'y a pas une grande différence entre les cycles.

III-1-3-Effet de la concentration :

Afin de voir l'influence de concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du PbO_2 nous avons préparé différentes solutions de PbCl_2 avec différentes concentrations ($C = 0,1$; $0,05$ et $0,025\text{M}$). Les courbes obtenues ont été enregistrées sur un domaine de potentiel compris entre 0 et $1,3$ V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode d'Or a été nettoyée avant chaque manipulation et une légère agitation est effectuée pour réhomogénéiser la solution. La figure (III-3) représente les voltampérogrammes cycliques obtenus.

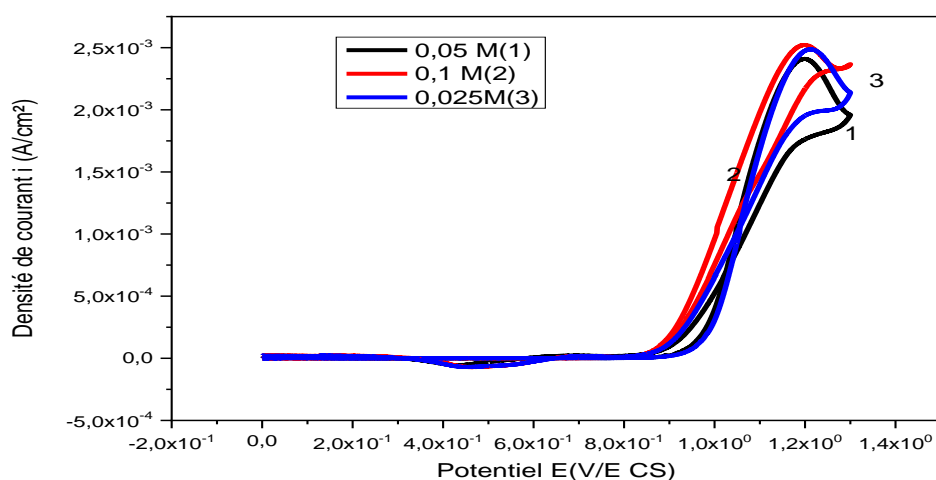


Figure III.3: Voltammétrie Cyclique qui présente l'effet de la concentration sur l'électrodéposition de PbO_2 dans des solutions contenant ($0,1$, $0,05$ et $0,025$ M) de PbCl_2 sur une électrode d'Or à $V=50$ mV/s et $\text{pH} = 5$

Le potentiel d'oxydation d'électrodéposition de PbO_2 varie avec la concentration de ces ions en solution électrolytique, un léger déplacement du potentiel d'oxydation vers les potentiels les plus électronégatifs avec l'augmentation de la concentration a été observé. L'analyse montre qu'elle atteint le pic le plus élevé à la concentration la plus élevée ($0,1\text{M}$).

Nous avons choisi la plus faible concentration ($0,025\text{M}$) dont son attribution est moyenne parce qu'avec cette concentration de PbCl_2 la solution est apparue plus homogène et il y a peu de précipité et aussi parce que son pic de réduction est le plus intense.

III-1-4- Effet de pH:

L'électrodéposition d'un dépôt composite dépend d'un grand nombre de paramètres tels que le pH du bain. Afin de connaître l'effet du pH sur le comportement électrochimique d'une solution PbCl_2 , nous avons préparé deux solutions (KCl , PbCl_2) à concentration ($0,025$ M) après avoir constaté qu'il s'agissait du meilleur concentration pour cette étude, à deux pH différents (3 et 5). La courbe suivante figure (III-4) présente le résultat obtenu.

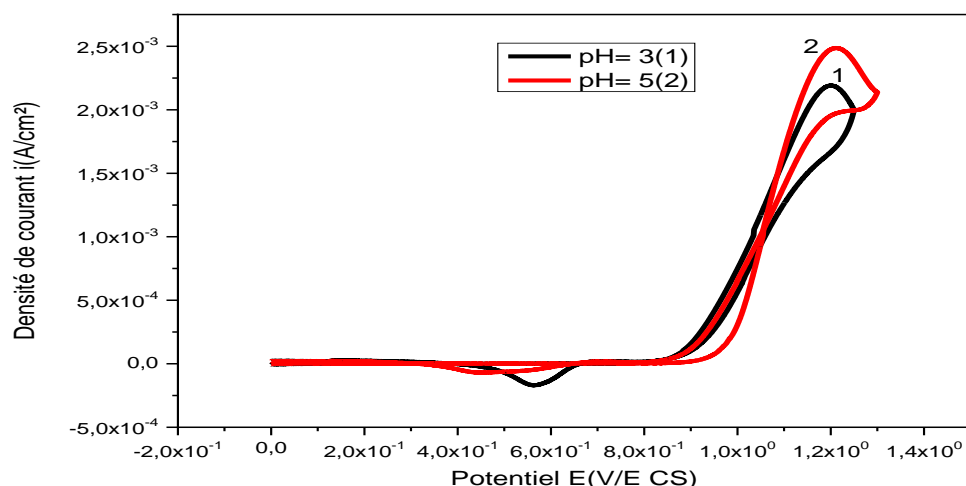


Figure III.4: Voltammétrie Cyclique qui présente l'effet de pH sur l'électrodéposition de PbO_2 dans des solutions contenant (0.025 M) de PbCl_2 sur une électrode d'or ; $V=50$ mV/s et $\text{pH}=(5, 3)$

La figure (III.4) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,3 V/ECS. On remarque que le pic d'oxydation le plus intense est observé avec un pH de 5 (milieu acide faible).

Ceci est expliqué par le fait que le bioxyde de plomb est mieux formé à pH faiblement acide ($\text{pH}=5$) [1], qu'avec un pH acide ($\text{pH}=3$), puisque le milieu faiblement acide contient plus d'oxygène que le milieu acide qui aide à former le PbO_2 .

III-1-4-Effet de vitesse de balayage :

Afin de comprendre la cinétique de la réaction et voir l'influence de la vitesse de balayage (électrodéposition de PbO_2) sur le comportement électrochimique de la réaction, nous avons réalisé une voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage de (20, 50 et 100 mV/s) à $\text{pH}=5$. Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure III-5.

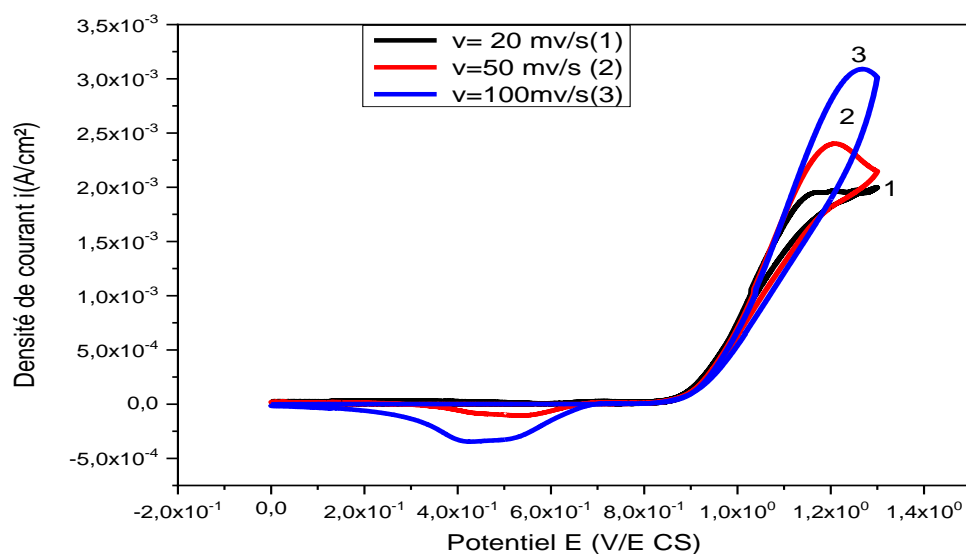


Figure III.5: Voltammétrie Cyclique qui présente l'effet de vitesse de balayage sur l'électrodeposition de PbO_2 dans une solution contenant (0.025 M) de $PbCl_2$ sur électrode d'or à $V = (20, 50 \text{ et } 100) \text{ mV/s}$, et $pH = 5$

Sur la figure (III.5) on remarque que la quantité maximale a été obtenue pour une vitesse de balayage de 100 mV/s. Ceci est expliqué par le fait que plus la vitesse de balayage augmente plus la diffusion des espèces qui se dirigent vers l'électrode est plus rapide, alors que lorsque la vitesse de balayage est plus lente la diffusion est plus lente.

Afin d'étudier la cinétique des réactions de plomb nous avons tracé les courbes d'intensité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage. Les valeurs des différents potentiels des pics (E_{pa}) ainsi que les valeurs des courants des pics anodiques (I_{pa}) analysés sont portées dans le tableau (III.1 et 2).

Vitesse de balayage (mV/s)	20	50	100
I_{pa} (mA/cm ²)	2	2.4	3.1
E_{pa} (V/ECS)	1.15	1.2	1.25
$V^{1/2}$ (mV/s)	4.47	7.071	10

Tableau III.1 : Valeurs des courants et des potentiels des pics d'oxydation (PbO_2) obtenus pour différentes vitesses de balayages

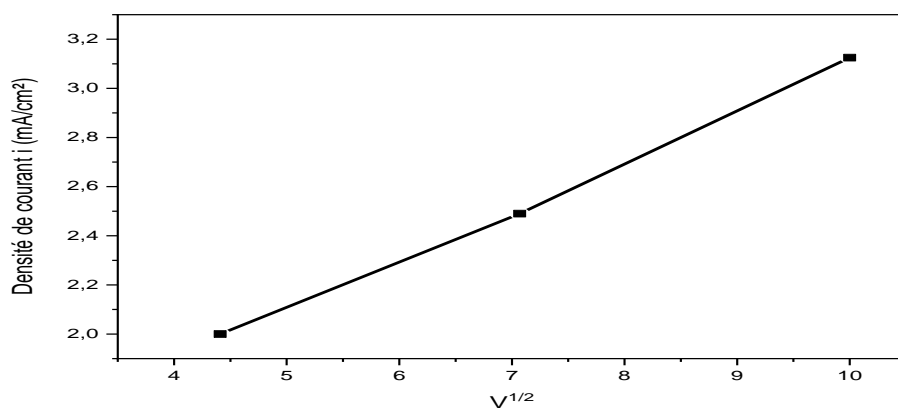


Figure III.6 : Variation des valeurs absolues des courants de pics (PbO_2) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

D'après la figure (III.6) on voit une courbe de concavité tournée vers l'axe des y (l'axe des densités de courants), donc on peut dire que le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.

Vitesse de balayage (mV/s)	20	50	100
Log (v)	1.301	1.698	2
E_{pa} (V/ECS)	1.15	1.2	1.25

Tableau III.2 : Logarithme des valeurs de vitesse de balayage et des potentiels de pics

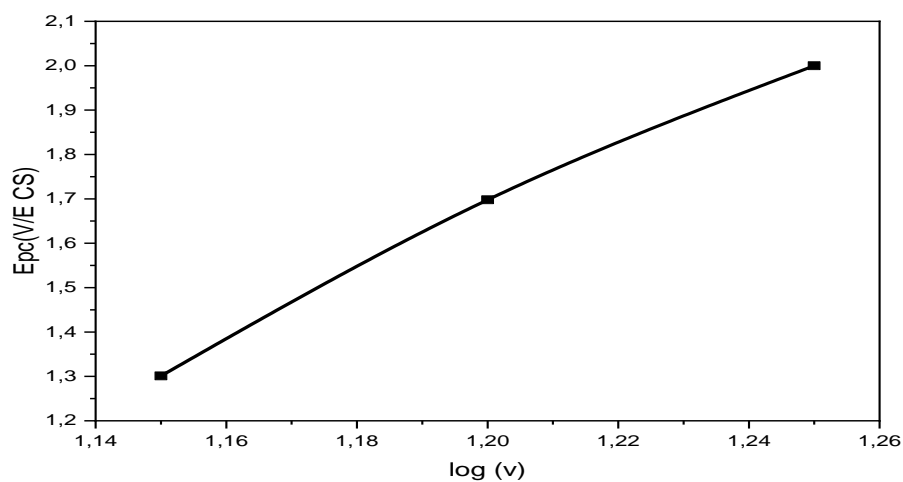


Figure III.7 : Variation de potentiel de pics (PbO_2) en fonction de Logarithme des valeurs de la vitesse de balayage

D'après la courbe précédente, On voit une courbe qui ne passe pas à l'origine (figure III.6), et on a le potentiel en fonction de logarithme de vitesse de balayage $E_p = f(\log(v))$ est une courbe (pas une droite), donc on peut dire qu'on a un processus semi-rapide, ce qui signifie que la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge et en même temps par la diffusion.

III-1-5- Electrodeposition de PbO_2 par chronoampérométrie:

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures.

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt du PbO_2 sur un substrat d'Or, une série de transitoires de courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition dans les mêmes conditions (10 minutes) a été réalisée (Figure III-8).

D'après les voltammogrammes on voit clairement que la densité de courant augmente en fonction de potentiel imposé puis diminue si le potentiel dépasse la valeur de 1200 mV (valeur du sommet du pic d'oxydation)

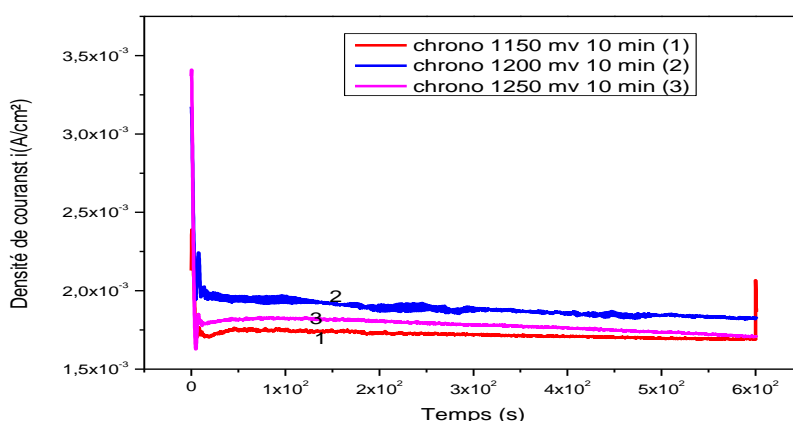


Figure III.8 : Chronoampérométrie de l'électrodeposition de PbO_2 sur Or, à pH 5 avec différents potentiels (1150, 1200 et 1250 mV)

III-2-Electrocopolymérisation de l'aniline

III-2-1- Electrocopolymérisation du monomère (aniline) par Voltampérométrie cyclique

La figure III-9 représente l'électrocopolymérisation du film de PANI sur une électrode d'or dans une solution contenant Na_2SO_4 (sel support) + eau distillée + H_2SO_4 (solvant) + Aniline, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s pendant 12 cycles.

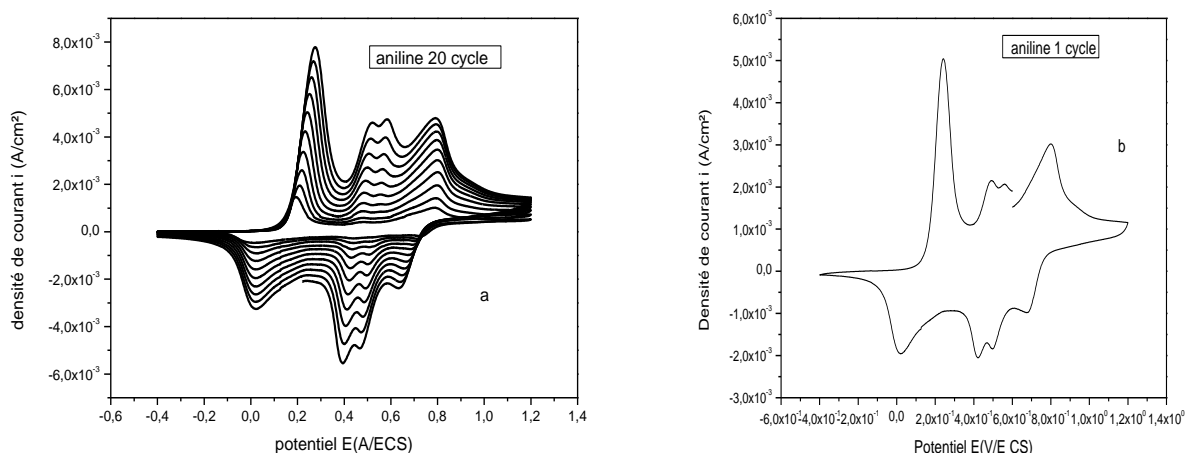
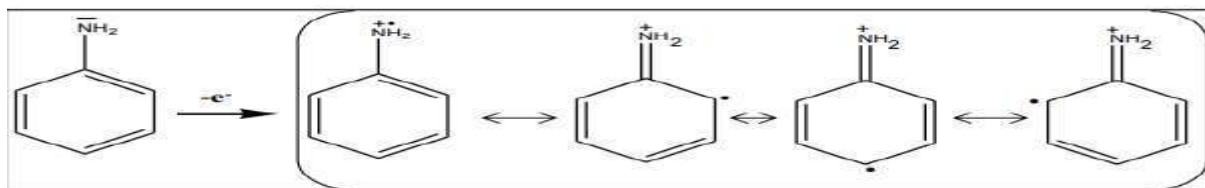


Figure III.9 : Electro-polymérisation d'aniline , a : par balayages répétitifs (12 cycles) sur une électrode d'Or, à $v=50$ mV/s, b : une cycle

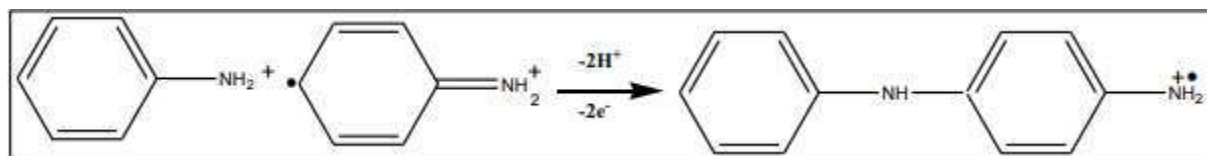
En regardant le voltammogramme (figure III.9), on observe trois pics d'oxydation (0,2, 0,5 et 0,9 V/ECS) qui correspond à l'oxydation du monomère en son radical cation, avec un déplacement de potentiel vers le sens le plus électropositif qui est expliqué par la difficulté d'oxyder un dimère que d'oxyder un monomère. Lors du balayage retours, on observe trois pics de réduction (0,5, 0,4 et 0 V/ECS) qui dus à l'electropolymérisation des monomères pour former le polymère.

Au cours du balayage successif, on remarque une augmentation de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction, confirmant la croissance du film de polymère déposé à la surface de l'électrode d'Or.

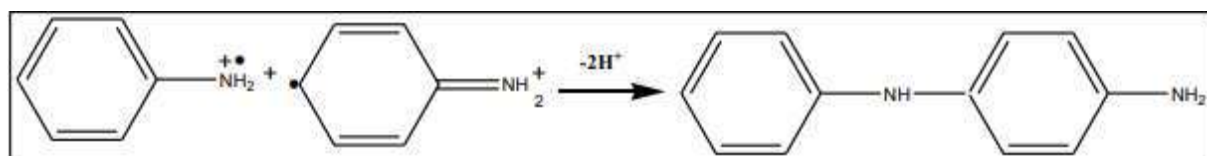
L'électropolymérisation est une méthode de synthèse électrochimique de la Polyaniline (PANI). Cette méthode consiste à oxyder le monomère en arrachant un électron (cycle aller) pour former un des radicaux cations (Monomère⁺) qui vont par la suite former des dimères (cycle retour) dans le premier cycle. Dans la seconde étape le dimère va s'oxyder et libérer un électron (cycle aller) pour former des radicaux cations (Dimère⁺) qui vont encore former des Quatemère (cycle retour) dans le deuxième cycle, la même opération se poursuit pour chaque cycle (aller-retour) jusqu'à la formation du polymère polyaniline.



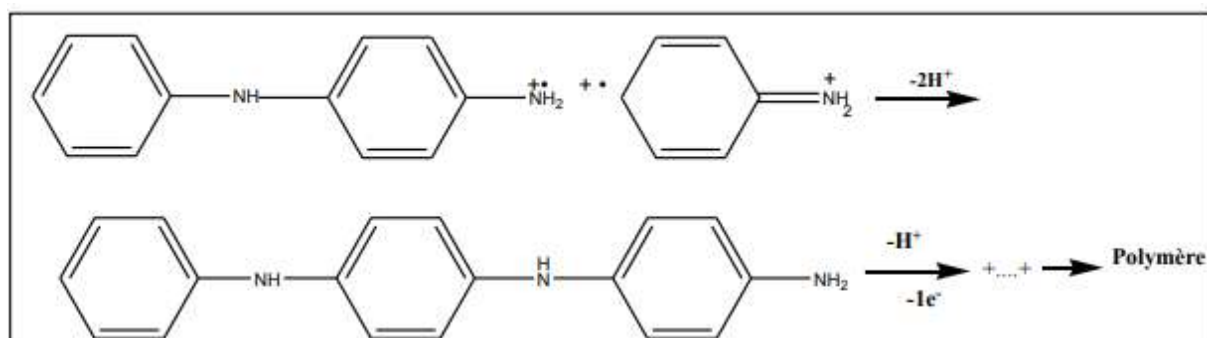
Formation du radical cation de l'aniline.



Propagation de la chaîne polymère par couplage radical cation



Couplage de deux cations radicaux.



Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

Figure III.10 : mécanisme de formation de la polyaniline

III-2-3 Electrocopolymérisation de l'aniline sur Or par Chronoampérométrie

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt du polymère sur un substrat d'Or, une série de transitoires de courant en fonction du temps à différents potentiels de dépôt dans les mêmes conditions (10 minutes) a été réalisée (Figure III-14).

D'après les voltammogrammes on voit clairement que la densité de courant augmente en fonction de potentiel imposé.

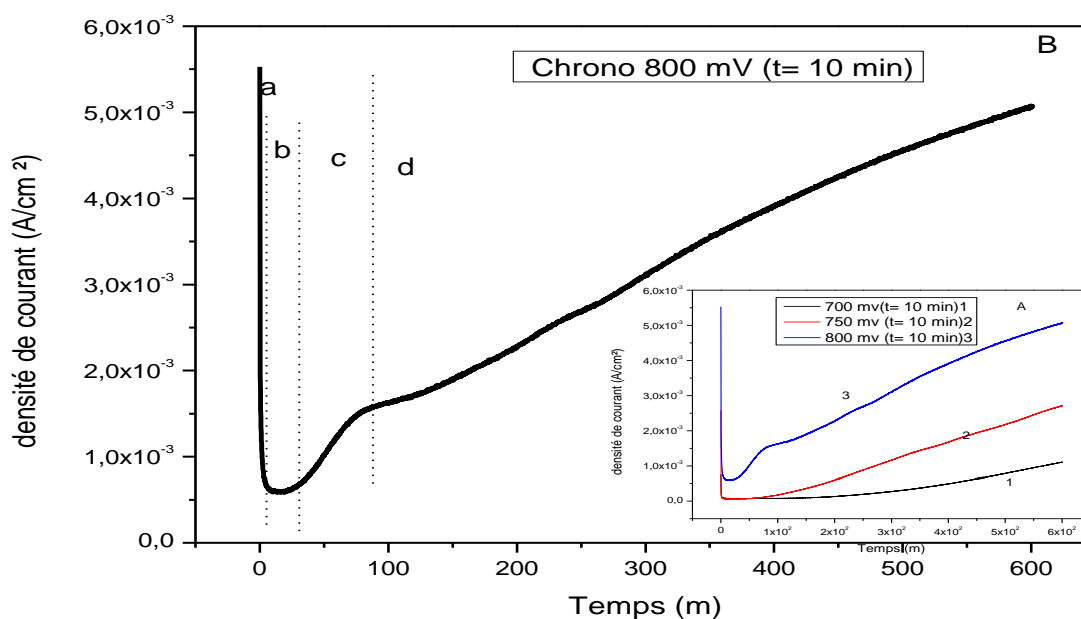


Figure III.11 : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de polyaniline sur l'électrode d'Or

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de polymérisation (dépôt) du monomère sur une électrode modifiée Or/PANI, une série de transitoires de courant en fonction du temps à différents potentiels (700, 750 et 800 mV/ECS) de dépôt dans les mêmes conditions (10 minutes) a été réalisée (Figure III-11- A).

D'après les voltammogrammes on voit clairement que la densité de courant augmente en fonction du potentiel appliqué, le meilleur potentiel trouvé est 800 mV/ECS.

*En regardant la courbe montrée sur la figure (III.11.b), on peut tout de suite distinguer 4 grandes zones :

La Zone a : dans ce domaine on voit une diminution du courant qui due à la nucléation du monomère.

La Zone b : dans celui-ci on constate une stabilisation du courant qui dû à la déposition du polymère dans les nano pores de l'Or.

La Zone c : dans cette zone on voit une ré-augmentation du courant, ce qui implique que tous les nano pores d'Or ont été remplis par le polymère et celui-ci commence à se déposer sur la surface de substrat.

La Zone d : dans celui-ci on constate une stabilisation du courant qui dû à la saturation de la surface du substrat (Or) par le polymère, puis une augmentation qui montre bien que le polymère se dépose sur le polymère et pas sur l'Or. L'augmentation en contenu de la densité de courant explique l'augmentation de l'épaisseur de la couche de polymère déposée.

III.2.4. Etude de l'Electrodéposition de PbO₂ dans l'électrode modifiée Or/PANI

Afin d'étudier le comportement électrochimique (électrodéposition) du PbO₂ sur une électrode d'or modifiée par un film de polyaniline, nous avons essayé de réaliser deux différentes méthodes:

- 1- **Dépôt direct de PbO₂** sur une électrode d'or modifiée par un film de polyaniline.
- 2- **Dépôt indirect de PbO₂** : cette méthode nécessite un simple trempage de l'électrode modifiée dans une solution contenant les ions Pb²⁺ suivie d'une oxydation dans une solution de KCl (exempte en ions Pb²⁺)

1-Dépôt direct de PbO₂ :

Après avoir déposé le film de polymère sur le substrat d'Or nous avons déposé un film de pbO₂ sur l'électrode modifiée (Or/PANI) par Voltammétrie cyclique. Les voltammogrammes sont représentés sur la figure III-12

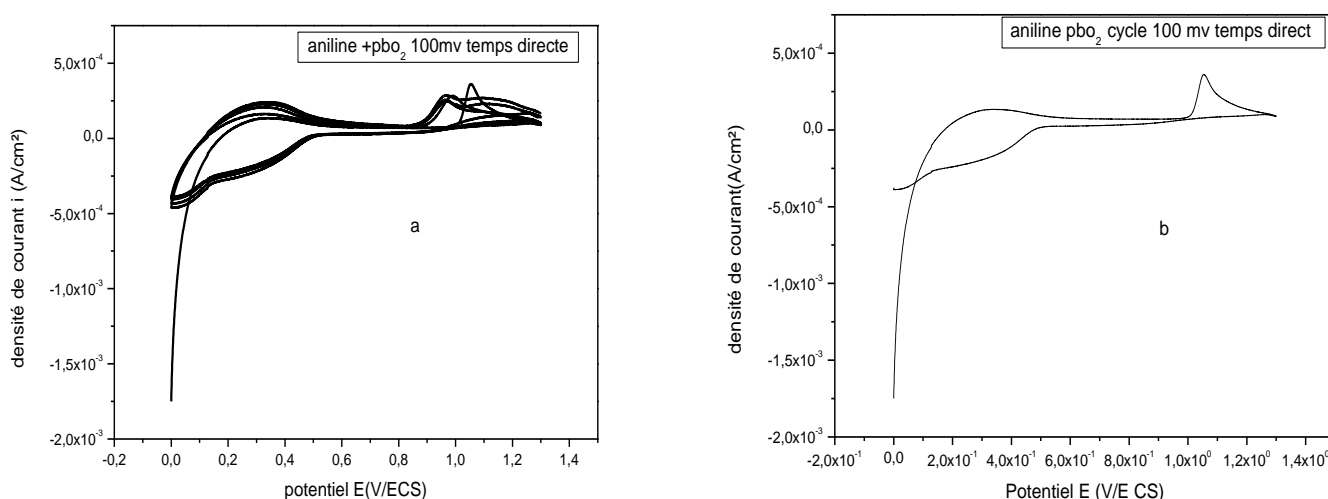


Figure III.12 : l'électrodéposition de PbO₂ sur l'électrode modifiée Or/PANI à pH 5
Méthode direct , a : balayage répétitifs (8 cycles), b : un seul cycle

On constate un pic d'oxydation vers 1.1 V/E CS qui est attribué à l'oxydation de Pb bivalent en Pb quadrivalent qui se transforme en PbO_2 et se dépose sur l'électrode modifiée figure (III.15) et un pic de réduction vers 0,3V/ECS qui correspond à la réduction de Pb(IV) en Pb(III).

L'allure de la courbe est similaire de celle obtenue avec un substrat d'Or (partie précédente figure III.2) sauf une diminution des potentiels d'oxydation et de réduction.

2-Dépôt indirect de PbO_2 :

Après avoir déposé le film de polymère sur le substrat d'Or nous avons déposé un film de PbO_2 par un simple trempage de l'électrode modifiée (Or/PANI), dans une solution de (KCl - $PbCl_2$) dans différents temps (3, 5 et 7 minutes) pour permettre l'incorporation des ions Pb^{2+} dans le film par interaction physique, puis faire une oxydation dans une solution aqueuse de chlorure de potassium exempte des ions Pb^{2+} par balayage de potentiel entre 0.95 V et 1.3 V/ECS, le pH de la solution égale à 5. Les voltammogrammes sont représentés sur la figure III-13

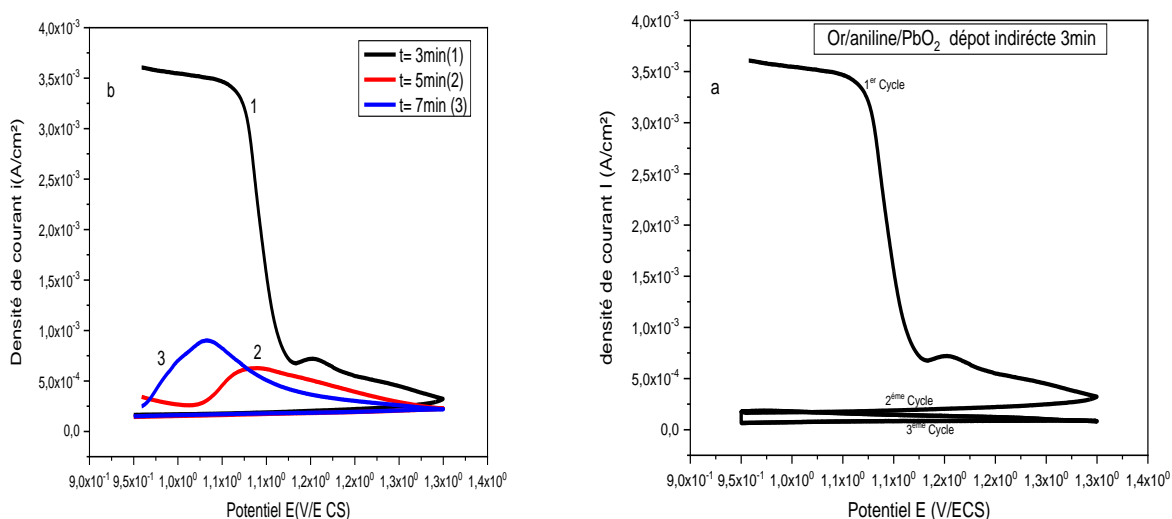


Figure III.13 : l'électrodéposition de PbO_2 sur l'électrode modifiée Or/PANI à pH 5 dépôt indirect (3, 5 et 7 min) a : plusieurs cycles, b : un seul cycle

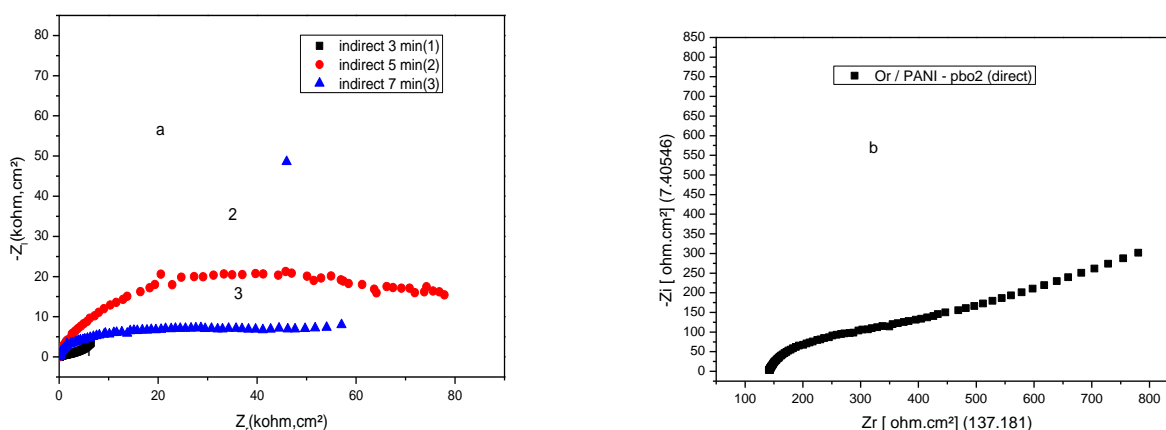
Le pic d'oxydation observé dans le premier cycle vers 1,1 V (figure III.13.a) qui est attribué à l'oxydation des ions bivalent de plomb aux ions Pb(IV) est totalement disparu dans les prochains cycles qui est peut être dû à la disparition des ions de Pb^{2+} incorporés dans le film de PANI.

D'après le voltammogramme (figure III.13.b) on constate trois pics d'oxydations observés vers 1,1, 1,08 et 1 V/ECS qui sont attribués à l'oxydation des ions Pb^{2+} après immersion des électrodes modifiées pendant 3, 5 et 7 minutes successivement. On voit clairement ainsi que le temps d'immersion de 3 min de l'électrode modifiée a donné une

réponse meilleure par rapport aux autres temps d'immersion (5 et 7 min) qui est probablement dû à la saturation des pores de polymère par les ions de Pb^{2+} qui va conduire à la désorption des ions vers la solution.

III.3. Caractérisation des électrodes par Spectroscopie d'impédance

Afin de mieux comprendre le comportement à l'interface des échantillons, une étude d'impédance électrochimique a été réalisée pour différents dépôts dans une solution de KCl. Les spectres d'impédance sont présentés dans la figure (III-14) en représentation de Nyquist. Dans un domaine de fréquences entre 10 KHz à 100 mHz.



La figure (III-14) Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.4 M en KCl, sur une électrode Or/PANI-PbO₂ (a : dépôt indirect (1) 3 minutes, (2) 5 minutes et (3) 7 minutes (b : dépôt direct de PbO₂ sur l'électrode modifiée)

La figure (III-14) présente les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist obtenus avec une électrode recouverte du film de PANI dans une solution de ($PbCl_2$ KCl), pour le PbO₂ déposée par méthode direct et indirect (3, 5 et 7 min). Ces diagrammes sont constitués essentiellement de trois parties caractéristiques, à hautes fréquences a lieu un phénomène capacitif qui est du au transfert de charges, puis aux moyennes fréquences un phénomène inductif résultant d'un processus d'adsorption des espèces électro actives sur l'électrode recouverte du film de PANI et enfin à basses fréquences une réponse diffusionnelle due au transport de matière.

Nous avons étudié l'évolution de la conductivité de transfert de charge, en modifiant le temps d'immersion de l'électrode de travail dans la solution. Nous avons remarqué que la meilleure conductivité est celle de l'électrode indirecte 3 min (tableau 3)

<i>Electrodes modifiées</i>	<i>Résistance ($K\Omega.Cm^2$)</i>	<i>Conductivité ($KS.Cm^{-2}$)</i>
Or/PANI/PbO ₂ direct	800	$1.25 \cdot 10^{-3}$
Or/PANI/PbO₂ indirect 3 min	6.5	0.153
Or/PANI/PbO ₂ indirect 5 min	80	0.0125
Or/PANI/PbO ₂ indirect 7 min	58	0.0172

Tableau III.3.: Valeurs de résistances et de conductivités

Donc on peut conclure que l'incorporation des métaux a une grande influence sur l'augmentation de la conductivité du matériau composite.

III.4. Applications des électrodes modifiées Or/PANI/PbO₂ direct et indirect comme cathode dans les batteries au plomb :

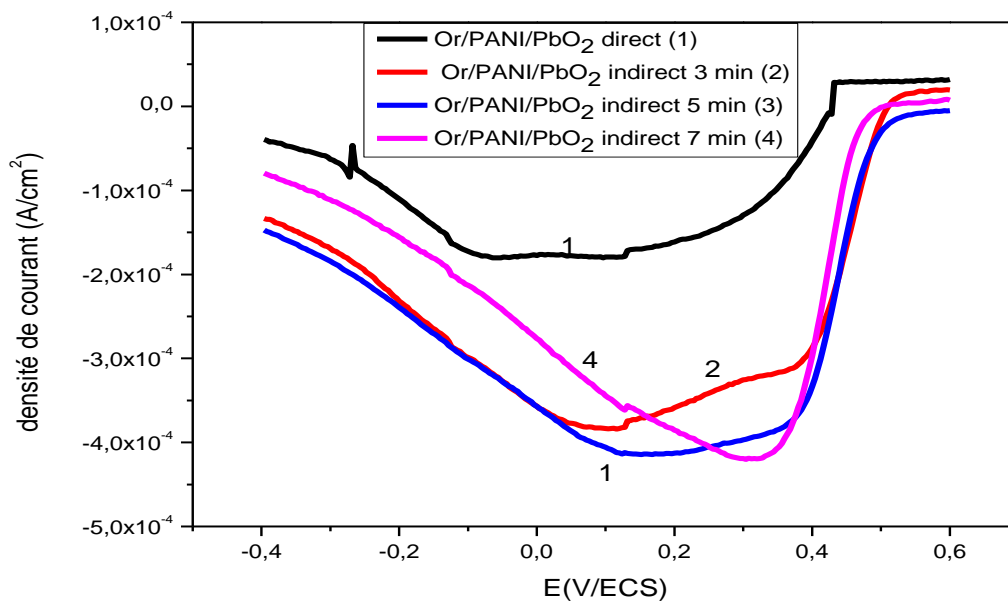


Figure III.15 : Courbes de polarisation des cathodes à base de (1) Or/PANI/PbO₂ direct, (2) 3 min, (3) 5 min et (4) 7 min Or/PANI/PbO₂ indirect, tracées dans un domaine de potentiels entre (0.6, -0.4 V/E CS), $v = 50$ mV/s

Les courbes de polarisation peuvent donner des informations utiles sur la reconstitution du film passif par la détermination du potentiel de re-passivation (E_{rp}). Les mesures de polarisations

ont été réalisées, sur l'électrode modifiée (Or/PANI) dans la solution de sel support de (KCl). Le domaine de balayage de potentiels est entre 0.6 et -0.4 V/ECS, à pH 5 pour les différentes électrodes élaborées.

On voit que les cathodes élaborées par les méthodes indirectes ont un potentiel de départ de 0,5 V/ECS et la cathode directe à un potentiel de 0,4 V/ECS. On constate ainsi que la décharge de cathode élaborée par méthode direct est plus rapide que les cathodes élaborée par méthode indirect. Alors que la cathode élaborée avec méthode indirect à 3 et 5 min à donner la meilleure densité de courant (-1,5A/Cm²) et un décharge plus lent.

Conclusion :

Les objectifs des travaux décrits dans ce chapitre ont concerné d'une part, l'optimisation de la construction des électrodes modifiées à base de PbO₂ et des conditions expérimentales pour améliorer leur performance électrochimique (concentration : 0,025M, pH 5 et vitesse de balayage 50). En particulier, nous avons étudié l'influence de polymère PANI dans l'amélioration des propriétés de PbO₂.

L'électrodéposition de PbO₂ dans la matrice polymérique a amélioré les propriétés physique et électrique de la cathode. La caractérisation par impédance de électrode modifiée (Or/PANI-PbO₂) a permet de conclure que cette étude électrochimique améliore et augmente la conductivité du matériau composite. (Améliore les propriétés électroniques).

Référence

[1] Mr. DERAFA IMAD. Etude comparative des propriétés électriques de PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique. MAGISTER 2014

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

A travers les résultats obtenus, cette étude électrochimique nous a permis d'améliorer les propriétés électrique et physique de PbO_2 qui a été encapsulé dans la polyaniline qui a par conséquent amélioré le rendement de la cathode de la batterie au plomb par des différentes techniques électrochimiques.

Nous avons réussi de réaliser des électrodes d'Or modifié par un dépôt de PbO_2 et ainsi un dépôt de polymère polyaniline. Nous avons vu ainsi l'influence de la polyaniline sur le comportement électrochimique du courant et dans l'amélioration des performances de la cathode à PbO_2 .

L'électrodéposition de PbO_2 à la surface d'Or a été réalisée par la réduction électrochimique des ions de plomb en milieu aqueux. La vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et le pH du milieu électrolytique ont un effet très important sur la quantité de plomb déposée à la surface d'Or. Cette étude nous a permis de trouver les conditions optimales d'électrodéposition (concentration, pH et vitesse de balayage) de PbO_2 .

Nous avons ainsi réussi à faire une électro polymérisation de polyaniline incorporée par des particules métalliques (PbO_2) et L'incorporation du PbO_2 dans le film de polyaniline est effectuée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de ($\text{KCl}-\text{PbCl}_2$) suivie d'une oxydation dans une solution contenant juste le KCL (sans Pb^{2+}). la présence du PbO_2 incorporé est confirmé par la présence d'un pic d'oxydation au cours de l'étude par voltammétrie cyclique. L'oxydation du PbO_2 incorporé nous a permet de synthétiser et de précipiter le bioxyde de plomb électrolytique dans le film de polymère. Une influence très importante sur l'incorporation du PbO_2 dans le film de polyaniline est due essentiellement à la durée de trempage.

Nous pouvons conclure que l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode, fournie par le réseau PANI, est une approche efficace pour améliorer la densité et d'énergie de la batterie de PbO_2 .

La caractérisation par impédance des électrodes modifiées (Or/PANI, Or/PANI- PbO_2) a permet de conclure que cette étude électrochimique améliore quelques propriétés tels que les propriétés électroniques.

Perspectives :

- ✓ Il serait intéressant de poursuivre ces recherches à d'autres polymères conducteurs
- ✓ Travailler sur l'expérimentation différents types d'applications de stockage d'énergie pour améliorer les propriétés électrique et physique de PbO_2 la densité et d'énergie de la batterie de PbO_2 .
- ✓ Ce travail ouvre également la voie à des études similaires pour l'élaboration et amélioration des matériaux d'électrode à base d'Or et leurs applications.

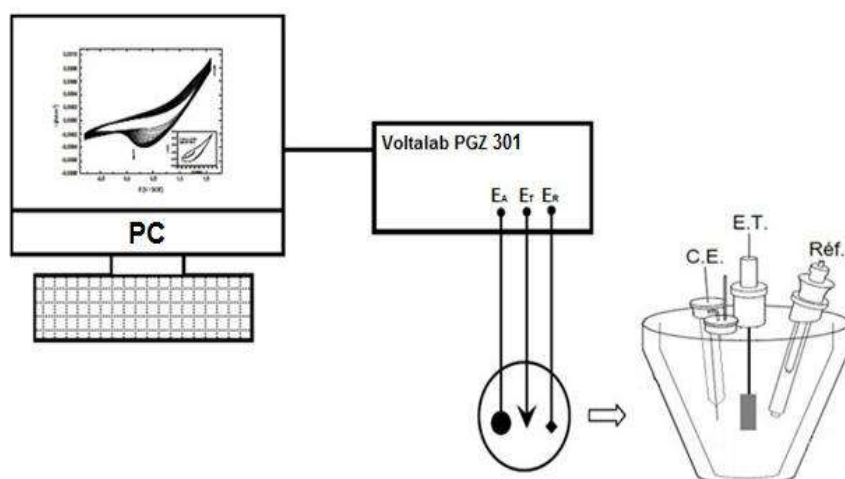
ANNEXE

Annexe

1-Matériels nécessaire

- ✓ Béchers
- ✓ Balance
- ✓ Fioles jaugées
- ✓ pH-mètre
- ✓ Spatules
- ✓ **Appareillage électrochimique :**

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un appareil potentiostat Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes, le montage du potentiostat est représenté sur la Figure 1



2-Les produits chimiques utilisés sont :

- ✓ Chlorure de plomb ($PbCl_2$)
- ✓ Chlorure de potassium (KCl)
- ✓ Sulfate de sodium (Na_2SO_4)
- ✓ monomère (aniline)
- ✓ Acide sulfurique (H_2SO_4)
- ✓ Eau distillée.
- ✓ hydroxyde de sodium ($NaOH$)

Annexe

3- Modes opératoires des synthèses les solutions

3-1- Préparation de la solution KCl

Nous avons d'abord commencé l'étude en préparant une solution de sel support de KCl avec une concentration de (0,4 M). Ajouter à 250 ml d'eau distillée dans un fiole jaugée une quantité de 7.4 g de KCl.

3-2- Préparation du solution de $PbCl_2$

Préparation de $PbCl_2$ à trois concentration différentes (0.1 , 0.05 et 0.025 M) dans 3 béchers. Peser 3 quantités différentes (0.17, 0.058 et 0.124 g) de $PbCl_2$ et ajouter les dans trois solutions de sel support de KCl (0.4M) 10 ml.

3-3- Préparation de la solution Aniline

On mélange 1.42 g de Sulfate de sodium (Na_2SO_4) avec monomère aniline (5mL) et trois gouttes d'acide sulfurique concentré dans 20 mL d'eau distillée.

Résumé:

Le stockage d'énergie électrochimique dans les batteries est attrayant car il est compact, facile à déployer, économique et fournit une réponse pratiquement instantanée. Les batteries au plomb offrent une solution fiable et économique qui peut être adaptée à différents types d'applications de stockage d'énergie.

L'introduction de polymère (PANI) pour la construction de l'électrode modifiée fournit une surface importante pour une meilleure conductivité, ce qui entraîne une réduction des pertes ohmiques dans des conditions de polarisation. Nous pouvons conclure que l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode, fournie par le réseau de PANI, est une approche efficace pour améliorer les propriétés de PbO₂.

Dans ce travail, nous avons déposé la polyaniline sur une électrode d'Or par voie électrochimique ensuite nous avons fait une électrodéposition de bioxyde de plomb (PbO₂) dans la matrice polymérique pour améliorer les propriétés physique et électrique de PbO₂. Nous avons effectué cette électrodéposition en utilisant des méthodes électrochimique (voltamètre cyclique, chronoampérométrie) en variant plusieurs conditions: Concentration, PH et vitesse de balayage

Mots clés : les batteries PbO₂ , Or , polyaniline , semi conducteur, Electrodeposition, Electro polymérisation, électrodes modifiées.

المخلص :

باختصار ، يعتبر تخزين الطاقة الكهروكيميائية في البطاريات جذاباً لأنه صغير الحجم وسهل النشر واقتصادياً ويوفر استجابة فورية تقريباً. توفر بطاريات الرصاص الحمضية حلاً موثوقاً وفعالاً من حيث التكلفة يمكن تكييفه مع أنواع مختلفة من تطبيقات تخزين الطاقة.

إن إدخال البوليمر (بولي انيلين) لبناء القطب المعدل يوفر مساحة كبيرة لتحسين الموصلية ، مما يؤدي إلى تقليل خسائر التيار في ظل ظروف الاستقطاب. يمكننا أن نستنتج أن الزيادة في السطح المحدد للأقطاب والتي توفرها (وديعة) مصفوفة البولي انيلين ، هي طريقة فعالة لتحسين كثافة وقوة بطارية حمض الرصاص

في هذا العمل ، قمنا بإيداع البولي انيلين على قطب ذهبي كهروكيميائي ، ثم قمنا بعمل طلاء لثاني أكسيد الرصاص في مصفوفة البوليمر لتحسين الخصائص الفيزيائية والكهربائية لثاني أكسيد الرصاص أجرينا هذا الطلاء الكهربائي باستخدام أساليب الكهروكيميائية (الجهد الدوري ، كرونو امبير متر) من خلال عدة شروط مختلفة : التركيز ، درجة الحموضة وسرعة المسح .

الكلمات المفتاحية: بطاريات الرصاص ، الذهب ، أشباه الموصلات ، بولي انيلين التفريغ الكهربائي ، البلمرة الكهربائية ، الأقطاب الكهربائية المعدل

Abstract:

The storage of electrochemical energy in batteries is attractive because it is compact, easy to deploy, economical and provides a virtually instant response. Lead-acid batteries provide a reliable and cost-effective solution that can be adapted to different types of energy storage applications.

The introduction of polymer (PANI) for the construction of the modified electrode provides a large surface area for better conductivity, resulting in a reduction of the ohmic losses under bias conditions. We can conclude that the increase of the specific surface area of the electrode, provided by the PANI network, is an effective approach to improve the density and energy of the PbO₂ battery.

In this work, we deposited the polyaniline on a gold electrode electrochemically then we made a plating of lead dioxide (PbO₂) in the polymer matrix to improve the physical and electrical properties of PbO₂. We carried out this electroplating using electrochemical methods (cyclic voltameter, chronoamperometry) by varying several conditions: Concentration, PH and scanning speed

Key words: PbO₂ battery, gold, polyaniline, semiconductor, electrodeposition, electropolymerization, modified.

Annexe
