

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par :

CHEKHCHOUKH MOUAADH

Thème

Amélioration des plaques positive de la batterie plomb-acide en présence de liquides ioniques

Soutenu le 12 septembre 2021 devant le jury composé de :

Mme. LOUCIF SEIAD Linda	Maître de conférences A	UMBB/FS	Présidente
Mme. BELMOKHTAR Nadia	Maitre de conférences B	UMBB/FS	Examinatrice
Mme. BOUDIEB Naima	Maitre de conférences B	UMBB/FS	Promotrice

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je remercie mon Co-encadreur de ce mémoire, madame Naima Boudieb, qui m'a proposé ce sujet de thèse, tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur.

Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude, car elle m'a guidé tout au long de ma thèse. Je la remercie de m'avoir guidé, conseillé et je n'oublierai jamais son aide scientifique et expérimentale efficace, et son soutien dans la rédaction de cette lettre.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers, mère et père, qui sans eux rien n'aurait pu être fait.

A mes chers grands-parents.

A toute ma famille.

A toutes celles et ceux qui me sont chers.

Et À tous ceux qui auront le plaisir de lire ce mémoire.

M^{onsieur} CHEKHCHOUKH MOUAADH

Liste les figures

CHAPITRE I : Généralité sur les accumulateurs plomb-acide

Figure I.1. Cellule électrochimique (décharge).....	06
Figure I.2. Cellule électrochimique (charge).....	06
Figure I.3. La capacité de stockage des différents types d'accumulateurs.....	07
Figure I.4. L'évolution de la tension VCut-Off, batterie VRLA (YUASA 12V-24Ah).....	09
Figure I.5. Marche mondial des batteries d'accumulateurs au plomb.....	15
Figure I.6. Coût d'investissement selon les systèmes de stockage.....	17
Figure I.7. Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage.....	18
Figure I.8. Vue éclatée d'une batterie de démarrage.....	18
Figure I.9. Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie.....	25

CHAPITRE II : La Polyaniline et les liquides ioniques

Figure II.1. Schéma de la Polyaniline.....	29
Figure II.2. Formulation générique des différentes formes de Polyaniline : $y=1$ Leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$ Emeraldine (PANI-EB), $y=0$ pernigraniline (PANI- PNGB).....	30
Figure II.3. Les différentes formes de la Polyaniline proposées par Bernard et al.....	31
Figure II.4. Dopage de type acide de la PANI-EB.....	34
Figure II.5. Formation du cation radical de l'aniline.....	34
Figure II.6. Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	35
Figure II.7. Couplage de deux cations-radicaux.....	35
Figure II.8. Propagation de la chaîne polymère de Polyaniline.....	35
Figure II.9. Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	36
Figure II.10. Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).....	36
Figure II.11. Schéma du mécanisme de passivation du fer recouvert par de la Polyaniline, adapté de.....	37
Figure II.12. Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.....	39
Figure II.13. Différents modèles décrivant la structure des LI.....	39
Figure II.14. Rôles des LI dans des dispositifs de capteurs.....	41

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure.III.1. Chaîne électrochimique.....	43
Figure.III.2. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	44
Figure III.3. Schéma simplifié d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimique.....	45
Figure. III.4. Polisseuse mécanique (Minitech 233).....	46

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure.IV.1. Voltampérogrammes cycliques de système de Pb/PbO ₂ dans H ₂ SO ₄ à 0,5M (15 mV/s, 50 cycles).....	54
Figure.IV.2. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb/PbO ₂ dans 0,5 M H ₂ SO ₄ /0.2 ml aniline (15 mV/s, 50 cycles).....	55
Figure.IV.3. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb/PbO ₂ dans 0,5 M H ₂ SO ₄ / 3% C ₅ H ₁₃ NO ₂ /0.2 ml aniline (15mV/s, 50 cycles).....	55
Figure.IV.4. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb/PbO ₂ dans 0,5 M H ₂ SO ₄ /3 % C ₈ H ₁₅ N ₂ Cl /0.2 ml aniline (15mV/s, 80 cycles).....	56
Figure. IV.5. Voltamogrammes cycliques des systèmes Pb/PbO ₂ ; Pb/PbO ₂ /PANI ; PbO ₂ /PANI/ Li-1 et PbO ₂ /PANI/ LI-2 et PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, avec une vitesse de balayage de 15 mV/s.....	58
Figure .IV.6. Courbes de la résistance de polarisation des systèmes PbO ₂ /PANI et PbO ₂ /PANI/ LI-1 et PbO ₂ /PANI / LI-2 et PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 0,16 mV/s.....	60
Figure. IV.7. Courbes de Tafel des systèmes PbO ₂ /PANI ; PbO ₂ /PANI/ LI-1 ; et PbO ₂ /PANI/ LI-2 ; et PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 1 mV/s.....	62
Figure .IV.8. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, après 80 cycles.....	65
Figure .IV.9. Circuit électrique équivalent du système Pb/PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, après 80 cycles.....	65
Figure IV.10. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO ₂ /PANI en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, après 80 cycles.....	66
Figure IV.11. Circuit électrique équivalent du système Pb/PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, après 80 cycles.....	66
Figure IV.12. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO ₂ /PANI/LI-1 en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, après 80 cycles.....	68
Figure IV.13. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO ₂ /PANI/LI-2 en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, après 80 cycles.....	68

Liste les tableaux

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1. produits chimiques utilisé.....	42
Tableau III.2. Conditions opératoires appliquées à l'électrode de plomb.....	52

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau.IV.1. Valeurs des courants des pics anodiques et cathodiques des différentes systèmes obtenus PbO ₂ /PANI ; PbO ₂ /PANI/ LI-1 ; et PbO ₂ /PANI/ LI-2 ; et PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M.....	59
Tableau.IV.2. Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation des systèmes Pb/ PbO ₂ /PANI et Pb/ PbO ₂ /PANI / Li-1 et Pb/ PbO ₂ /PANI / Li-2 et Pb/PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M.....	61
Tableau.IV.3. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des systèmes PbO ₂ /PANI ; PbO ₂ /PANI/ LI-1 ; PbO ₂ /PANI/ LI-2 ; et PbO ₂ en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 1 mV/s.....	63
Tableau.IV.4. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des systèmes PbO ₂ /PANI.....	67
Tableau.IV.5. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des systèmes PbO ₂ /PANI/LLI-1 et PbO ₂ /PANILLI-2.....	69

Liste des abréviations

Ox	oxydation
Red	Réduction
VRLA	Valve Regulated Lead Acide
Pb	Plomb
Ni-Cd	Nickel cadmium oxydation
Ni-MH	Hydrures métalliques de nickel
Li-ion	Ions de lithium
Pb-Sb	plomb-antimoine
Pb-Ca	plomb-calcium
EOL	Fin de vie (End of Life)
DOD	Profondeur de décharge (Depth Of Discharge)
SOC	Etat de charge de batterie (State Of Charge)
PAM	Masse active positive.
AOS	Aggregate-of-Spheres
PCL	Premature Capacity Loss
PANI	Polyaniline
PANI-EB	Émeraldine
PANI-PNGB	pernigraniline
PANI-LEB	Leucoéméraldine
PCI	Les polymères conducteurs intrinsèques
PANI-ES	Sel d'éméraldine
PANI-LB	Base leucoéméraldine
Fe-PANI	Fer-Polyaniline
Li	Liquide ionique
ESH	L'électrode standard à hydrogène
β a et β c	les pentes de Tafel anodique et cathodique
CE	TTE contre-électrode
ET	électrode de travail
ER	l'électrode de référence
UV-Visible	ultraviolet-visible

DRX	Cristallographie aux rayons X
ATR	Réflexion totale atténuée
FTIR	Fourier-transforme infra spectroscopie
ECS	l'électrode de calomel saturée
Liquide ionique.1	n n-diméthylformamide diméthyl acétal C5H13NO2
Liquide ionique.2	1-butyl-3-méthyl-imidazolium chloride C8H15N2Cl
C ₆ H ₇ N	Aniline
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
R _p	résistance de polarisation
VC	voltampérométrie cyclique
VL	Voltampérométrie linéaire
Tafel	Mesures de polarisation

Liste des symboles et unités de mesure

n ^{e-}	Le nombre d'électrons
V _t	Tension d'une cellule batterie
V _{cut-off}	Tension de fin de décharge
E _{th}	Tension théorique
V _{full}	Tension de fin de charge
E	l'éclairement
E ₀	Potentiel standard d'électrode
E _{éq}	Potentiel d'équilibre de batterie (F.E.M.)
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolue de la cellule en Kelvin = 273.15
F	Constante de Faraday= 96.487
n	Le nombre d'électrons échangés lors de la réaction
C	Capacité
I	Courant
I _{corr}	Densité de courant
E _{corr}	Potentiel de corrosion

P	Potentiel
Pi	Efficacité
Rp	Résistance de polarisation
RΩ	résistance de l'électrolyte
Rt	résistance de transfert de charge
V	Vitesse
V _{corr}	Vitesse de corrosion
g	Conductivités

Sommaire

Résumé

Introduction générale.....01

CHAPITRE I : Généralité sur les accumulateurs plomb-acide

I.1. Définition des accumulateurs.....03

I.2. La réaction d'oxydo-réduction.....03

I.3. Cellules électrochimiques.....04

I.3.1. Cathode.....04

I.3.2. Anode.....04

I.3.3. L'électrolyte.....04

I.3.4. Exemple de cellule électrochimique.....05

I.3.5 Le séparateur.....05

I.4. Phase de décharge de batterie.....05

I.5 Phase de charge de batterie.....06

I.6. Caractéristiques d'un accumulateur ou d'une batterie.....07

I.6.1. Capacité.....07

I.6.2. La résistance interne.....08

I.6.3. La Tension.....08

I.6.4. L'énergie.....09

I.6.5. Le taux-C.....09

I.6.6 Effet mémoire.....10

I.6.7 L'état de charge (SOC).....10

I.6.8. La profondeur de décharge (DOD).....10

I.6.9. Le nombre de cycle (Nb Cycles).....11

I.6.10. L'état de santé (SOH).....11

I.7 Classification des Accumulateurs.....11

I.7.1. Accumulateurs primaires.....11

I.7.2. Accumulateurs secondaire.....12

I.8. Différents types d'accumulateurs.....12

I.8.1 Accumulateur au plomb Pb.....12

I.8.2 Accumulateur Nickel Cadmium Ni-Cd.....13

I.8.3. La batterie Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH).....	14
I.8.4. Accumulateur Lithium (Li-ion).....	15
I.9. Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui.....	15
I.10. Constitution de la batterie au plomb-acide ouvert.....	17
I.10.1. L'électrode positive.....	19
I.10.1.1. Les plaque planes.....	19
I.10.1.2. Les plaques tubulaires.....	19
I.10.2. L'électrode négative.....	20
I.10.3. Les grilles.....	20
I.10.4. Le séparateur microporeux.....	20
I.10.4. L'électrolyte.....	21
I.11. Principales réactions en charge/décharge.....	21
I.12. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb.....	22
I.12.1. Préparation de la grille.....	22
I.12.2. Préparation de l'oxyde.....	23
I.12.3. Préparation de la pâte.....	23
I.12.4. Mûrissage des plaques.....	23
I.12.5. L'assemblage.....	24
I.12.6. Formation des plaques.....	24
I.13. Problèmes et usure des batteries au plomb.....	26
I.13.1. Sulfatation dure.....	26
I.13.2. Stratification.....	26
I.13.3. Corrosion.....	27
I.13.4. Assèchement.....	27
I.13.5. Dégradation de la matière active positive.....	27

CHAPITRE II : La polyaniline et les liquides ioniques

II.1. Les différentes formes de la polyaniline.....	29
II.2. Synthèse de la polyaniline.....	31
II.2.1 Synthèse chimique.....	32
II.2.2 Synthèse électrochimique.....	32
II.3. Dopage de la polyaniline.....	33
II.4 - Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline.....	34

II.5. Mécanisme de maintien de l'état de passivation des métaux.....	36
II.6. Définition des liquides ioniques.....	38
II.7. Structure moléculaire.....	39
II.8. Applications des liquides ioniques en électrochimie.....	40
II.8.1. Électrochimie.....	40
II.8.1.1. Électrodéposition métallique.....	40
II.8.1.2. Stockage d'énergie.....	40
II.8.1.3. Capteurs et biocapteurs électrochimiques.....	41

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Produits et réactifs.....	42
III.2. Montage expérimentale.....	43
III.2.1. Chaîne électrochimique.....	43
III.2.2. Cellule électrochimique.....	44
III.2.3. Solutions utilisées.....	45
III.2.4. Préparation de l'électrode du travail.....	45
III.3. Procédés de déposition électrochimique de la Polyaniline.....	46
III.3.1. Prétraitement électrochimique avant électrodéposition de la Polyaniline.....	46
III.3.2. Polymérisation de la Polyaniline.....	46
III.4. Techniques expérimentales.....	47
III.4.1. Techniques de caractérisation de la Polyaniline.....	47
III.4.1.1. Caractérisation par (FTIR/ATR).....	47
III.4.1.2. Caractérisation par (UV-Visible).....	47
III.5. Techniques électrochimiques.....	48
III.5.1. Courbes de polarisation.....	48
III.5.1.1. Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary).....	48
III.5.1.2. Mesures de polarisation (Tafel).....	49
III.5.2. Voltammétrie cyclique (VC).....	50
III.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	50

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Etude électrochimique des électrodes de PbO ₂ /PANI.....	53
IV.1.1. Déposition de la Polyaniline par voltammétrie cyclique.....	53
IV.1.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique après cyclage.....	57

IV.2. Etude de la corrosion des systèmes Pb/ PbO ₂ /PANI/ LI.1 / LI2.....	60
IV.2.1. Test de la résistance de polarisation (Rp).....	60
IV.2.2. Test de Tafel.....	62
IV .3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	64
Conclusion.....	70
Références bibliographique.....	71

Résumé

Les recherches actuelles concernant l'amélioration de la durée de vie de la batterie au plomb acide sont basées sur la l'amélioration de la plaque positive. La dégradation des plaques positives et la sulfatation des plaques limitent la durée de vie de l'accumulateur au plomb.

Les teste électrochimiques montrent que la polyaniline permet de passiver la surface métallique de PbO_2 exposée à l'électrolyte bien que ce polymère reste conducteur.

Ces travaux ont mené à l'obtention d'une matière active positive PbO_2 synthétisée par électrodéposition avec des performances électriques améliorés en milieu H_2SO_4 à 0.5M.

Une meilleure protection de plomb en milieu acide est obtenue en présence de PANI et des liquides ioniques.

La présence de PANI et des liquides ioniques dans la solution H_2SO_4 à 0.5M affecte considérablement les réactions d'oxydo-réductions de $PbSO_4$. Ces produits empêchent la croissance des cristaux de $PbSO_4$ de s'accumulés sur la surface de la matière active de PbO_2 .

En présence de la polyaniline et de liquides ioniques les performances électriques de la plaque positive sont améliorées. D'où la possibilité de les tester industriellement dans la technologie plomb acide.

Abstract

Current research into improving lead acid battery life is based on improving the positive plate. The degradation of the positive plates and the sulphation of the plates limit the life of the lead-acid battery.

Electrochemical tests show that polyaniline allows the metal surface of PbO_2 exposed to the electrolyte to passivity, although this polymer remains a conductor.

This work led to the obtaining of a positive active material PbO_2 synthesized by electrode position with improved electrical performance in H_2SO_4 medium at 0.5M.

Better protection of lead in an acidic environment is obtained in the presence of PANI and ionic liquids.

The presence of PANI and ionic liquids in the 0.5M H_2SO_4 solution considerably affects the redox reactions of $PbSO_4$. These products prevent the growth of $PbSO_4$ crystals from accumulating on the surface of the PbO_2 active ingredient.

In the presence of polyaniline and ionic liquids, the electrical performance of the positive plate is improved. Hence the possibility of industrially testing them in lead acid technology.

ملخص

وتستند البحوث الحالية بشأن تحسين عمر خدمة بطارية حمض الرصاص إلى تحسين اللوحة الإيجابية. ويحد انحلال الصفائح الموجبة وكبريتات الصفائح من عمر متراكم الرصاص.

وتبين الفحوصات الكهروكيميائية أن البوليانيلين يمكن أن يؤدي إلى تخميل السطح المعدني PbO_2 المعرضة للمحلول الكهربائي على الرغم من أن هذا البوليمر يظل موصلًا.

وأدى هذا العمل إلى إنتاج مكون إيجابي نشط PbO_2 يتم توليفه عن طريق الطلاء الكهربائي مع تحسين الأداء الكهربائي في H_2SO_4 إلى البيئات 0.5M.

وتحقق حماية أفضل للرصاص في الوسط الحمضي في وجود السوائل الحامضية والسائل الأيوني.

إن وجود PANI والسوائل الأيونية في H_2SO_4 0.5M الحل يؤثر بشكل كبير على ردود فعل خفض الأوكسيد $PbSO_4$. وتمنع هذه المنتجات نمو بلورات $PbSO_4$ من التراكم على سطح المادة النشطة PbO_2 .

وفي وجود البوليانيلين والسوائل الأيونية، يتحسن الأداء الكهربائي للصفحة الموجبة. ومن ثم فإن إمكانية اختبارها صناعيا في تكنولوجيا حمض الرصاص.

Introduction générale

L'accumulateur a révolutionné la façon de stockage de l'énergie électrique. Son utilisation est très répandue et en plein essor, il permet de disposer d'une réserve d'énergie électrique autonome et mobile (téléphones cellulaires, systèmes photovoltaïques, équipements spatiaux, ordinateurs portables et d'autres appareils à usage public ou industriel. Des voitures). D'autant plus que l'accumulateur représente une source de puissance.

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 ven du 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 corrosion de collecteur du courant (alliages des grilles) et la sulfatation des plaques négative et positive limitent fortement la durée de vie de la batterie au plomb acide.

De nombreuses recherches sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés aux plaques positives, car c'est souvent ces dernières qui limitent la durée de vie des batteries au plomb.. Le plomb est à peu près le seul métal qui supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion. D'autres problèmes sont rencontrés comme le dégagement de gaz d'hydrogène avec l'ajout par exemple de l'antimoine dans la composition de l'alliage de plomb.

L'ajout des additifs dans la solution ou dans la composition de la matière première des solutions sont proposés afin d'améliorer la durée de vie de la batterie au plomb.

Le but de ce travail est dans un premier lieu d'étudier le comportement électrochimique des plaques positives en présence de la polyaniline dans la solution acide de la batterie, ensuite d'étudier le comportement électrochimique des plaques positives en présence de la polyaniline

et liquide ionique dans la solution acide. Comme objectif est d'aboutir à l'amélioration des performances et la durée de vie de la batterie.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le chapitre I, on présenter les notions de base de l'accumulateur ainsi que quelques types d'accumulateurs rechargeables et une synthèse bibliographique sur l'historique de l'accumulateur au plomb acide, sa composition, système de fabrication, ainsi que la description du principe de fonctionnement des accumulateurs au plomb.

Le chapitre II présente les polymères conducteurs et spécialement regroupe les propriétés de la Polyaniline. En sous partie nous avons cité les liquides ioniques.

Le chapitre III est consacré à la description des produits chimiques, matériels et techniques électrochimiques.

Le chapitre IV englobe les résultats obtenus et leurs interprétations. Une conclusion générale et perspective clôt ce travail.

***CHAPITRE I : Généralité
sur les accumulateurs plomb-
acide***

CHAPITRE I : Généralité sur les accumulateurs plomb-acide

Ce chapitre, regroupe les notions de base des accumulateurs rechargeables et traite en détailles les informations générales sur les batteries plomb-acide, leur technologie, processus de fabrication, restrictions liées à son utilisation et en fin les solutions proposés pour améliorer la durée de vie et la capacité de l'accumulateur plomb acide.

I.1. Définition des accumulateurs

L'accumulateur est un dispositif physique qui transforme l'énergie chimique stockée en une énergie électrique par le biais d'une réaction chimique appelée oxydo-réductions [1]. Dans ce type de réactions les électrons se déplacent d'un matériau à un autre à travers un circuit électrique simple. Une batterie accumulateurs peut être composée d'une ou plusieurs éléments appelés cellule électrochimique. Par opposition aux batteries, on distingue les piles, pour lesquelles la réaction chimique n'est pas réversible [2].

I.2. La réaction d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réductions constituent une famille de réactions particulières caractérisées par l'implication de deux oxydants (Ox_1 et Ox_2) et de deux réducteurs (Red_1 et Red_2), avec la participation éventuelle de composés spectateurs du point de vue de l'oxydo-réduction (CS , CS'), selon la stœchiométrie simplifiée de l'équation I.1. En effet, dans cette équation, les composés spectateurs servent à équilibrer la réaction mais ils ne subissent ni oxydation ni réduction. Les composés oxydants et réducteurs appartiennent à deux couples oxydo-réducteurs ou couples redox Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2 :



L'oxydant capte des électrons. Il s'agit donc d'une réduction de l'oxydant, au cours de laquelle un élément de ce composé est caractérisé par une diminution de son degré d'oxydation. Le réducteur fournit des électrons. Il s'agit donc d'une oxydation du réducteur au cours de laquelle un élément de ce composé est caractérisé par une augmentation de son degré d'oxydation [3].

I.3. Cellules électrochimiques

Une cellule électrochimique est l'élément de base de la batterie d'accumulateurs. Elle est constituée des éléments suivants : deux électrodes, un électrolyte et un séparateur [1].

I.3.1. Cathode

La cathode, appelée aussi l'électrode (ou plaque) positive, est le siège de la réaction de réduction qui consomme des électrons. Elle est constituée d'un corps oxydant, qui a la possibilité d'attirer des électrons [1].



I.3.2. Anode

L'anode, appelée aussi l'électrode (ou plaque) négative, est le lieu de la réaction d'oxydation. Elle est constituée d'un corps réducteur qui a la possibilité de céder des électrons [1].



I.3.3. L'électrolyte

L'électrolyte est le milieu ionique conducteur dans lequel la cathode et l'anode baignent. La réaction entre la solution et les deux électrodes est à l'origine du déplacement des électrons et des ions dans le milieu ionique. Le déplacement de la charge électrique dans l'électrolyte est assuré par les ions. Les ions négatifs se déplacent en sens inverse du courant, et les ions positifs circulent dans le sens du courant [1].

I.3.4. Exemple de cellule électrochimique

Exemple 1 : Entité primaire d'une batterie au plomb (oxyde de plomb/plomb) : [4]

- Électrode positive : oxyde de plomb (PbO₂).
- Électrode négative : plomb (Pb).
- Électrolyte : composés de l'eau + acide sulfurique concentrée.



Exemple 2 : Entité primaire d'une batterie au lithium (LiFePO₄) : [4]

- Électrode positive : phosphate de fer lithié LiFePO₄.
- Électrode négative : carbone.
- Électrolyte : mélange sels de lithium et solvant organique.

La décharge entraîne la formation de *LiFePO₄* à l'électrode positive alors que le graphite de lithium se sépare en carbone et en cation *Li⁺* à l'électrode négative. A la charge, le graphite de lithium se forme à l'électrode négative, alors qu'à l'électrode positive il y a destruction de *LiFePO₄*.



I.3.5. Le séparateur

Le séparateur est un isolant qui permet de séparer les deux électrodes pour éviter un court-circuit et le risque de surchauffe, tout en laissant le passage des ions positifs et négatifs dans le milieu ionique [1].

I.4. Phase de décharge de batterie

Lors de la décharge, la réaction électrochimique est spontanée, elle engendre le déplacement des électrons au travers du récepteur afin de rétablir l'équilibre des potentiels chimiques, créant ainsi le courant comme le montre la figure I.1. Lorsque les deux électrodes possèdent le même potentiel, la batterie ne débite plus de courant [4].

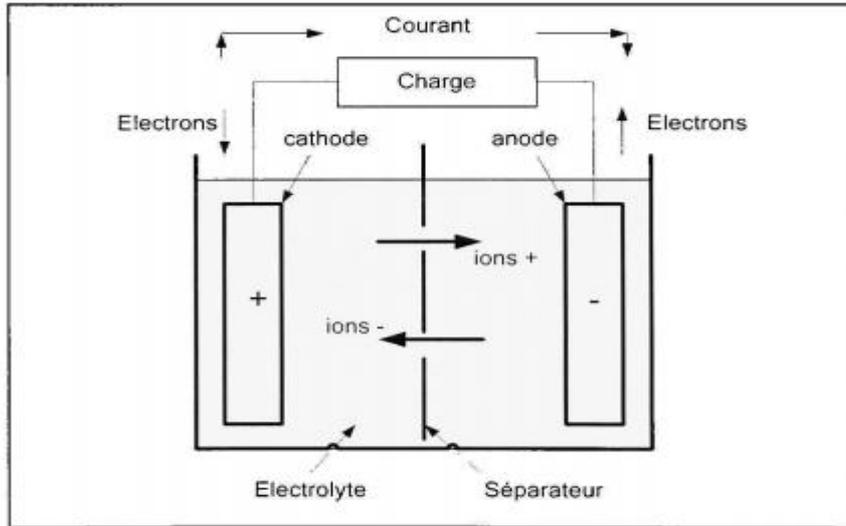


Figure I.1. Cellule électrochimique (décharge)

I.5 Phase de charge de batterie

Le procédé est l'inverse de la décharge : pendant la charge, la batterie est réceptrice du courant fourni par le secteur. Un générateur est placé aux bornes de la batterie et débite en sens inverse dans le système. À l'intérieur de la batterie, les potentiels chimiques des électrodes « s'éloignent » et donc la tension augmente. L'énergie chimique accumulée se manifeste par des réactions électrochimiques forcées, sens opposé au sens spontané. À l'extérieur de la batterie, l'énergie électrique se manifeste par un déplacement d'électrons. La figure I.2, illustre le processus de charge d'une cellule électrochimique. [4].

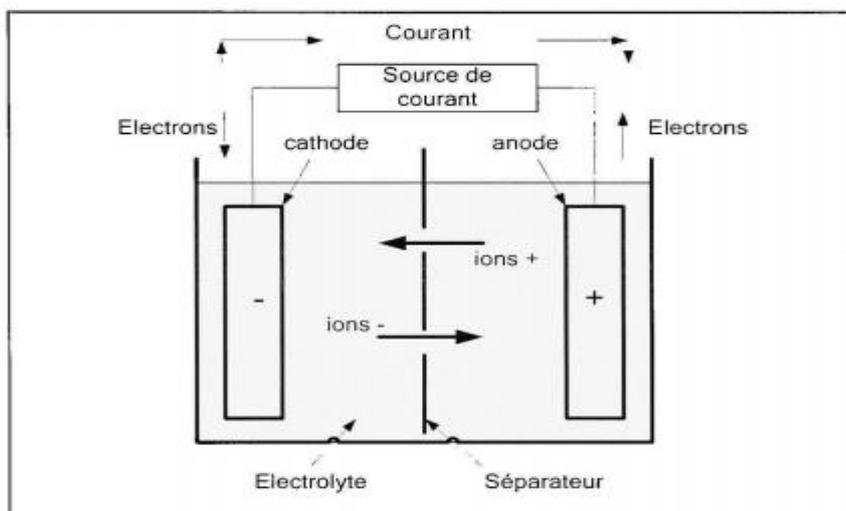


Figure I.2. Cellule électrochimique (charge)

I.6. Caractéristiques d'un accumulateur ou d'une batterie

La diversité des domaines d'utilisation des batteries a imposé plusieurs types de critère qui sont utiles pour déterminer les performances d'une batterie à travers ces paramètres afin d'en classer les différents types des batteries suivant leur conformité aux exigences.

I.6.1. Capacité

La capacité massique : c'est une forme de l'énergie spécifique, définie comme le rapport entre l'énergie disponible d'une batterie ou d'une cellule et son poids. Elle est exprimée en Wh/Kg. La Figure I.3 présente la capacité massique (Wh/Kg) et une autre forme de l'énergie spécifique qui est la capacité volumique (Wh/L), la présentation est faite en surface et non pas en valeur singulière afin d'illustrer les performances des différentes technologies de batteries [5].

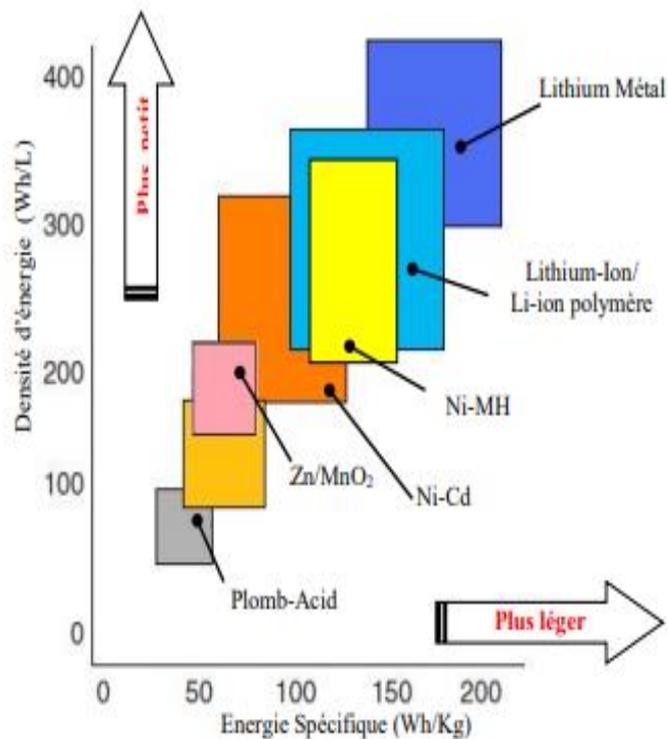


Figure I.3. La capacité de stockage des différents types d'accumulateurs.

I.6.2. La résistance interne

La résistance interne d'une batterie est la somme de plusieurs résistances élémentaires représentant des phénomènes divers observés lors des études électrochimiques et qui sont utilisés pour conception et fabrication [5], elle comprend de la résistance de l'électrolyte, la résistance des matériaux actifs de chaque électrode et la résistance de contact entre les électrodes et les cellules [2].

I.6.3. La Tension

Le voltage est la tension aux bornes de la batterie V_t . Il est le paramètre le plus apparent et facile à déterminer. Different references de voltages sont définis: [5]

- **Tension théorique « E_{th} »** : qui est en fonction des matières actives (anode, cathode et électrolyte) et la température, elle est déduite à partir de la loi de Nernst. **Equation I.7.**

$$E_{\acute{e}q}^{CELL} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \left(\frac{[Red_1]^a [OX_2]^b}{[OX_1]^c [Red_2]^d} \right) \quad \mathbf{I.7}$$

- **Tension nominale, « V_n »** : (Nominal voltage) c'est l'une des tensions typiques, recommandée en mode de fonctionnement. Pour une cellule au plomb-acide « L_A », la tension nominale est de 2.0V.
- **Tension de fin de charge « V_{full} »** : lorsque la cellule (ou batterie) atteint cette tension, elle récupère toute la matière active disponible et elle est considérée comme chargée. Des cellules « L_A » et «Li-ion» sont pleinement chargées à 2.03Vet à 4.2V respectivement.
- **Tension de fin de décharge, « $V_{cut-off}$ »** : (Cut-off voltage) quand la cellule (ou batterie) atteint cette tension elle a donc délivrée la majorité de sa capacité, elle est considérée comme vide. le fabriquant estime qu'opérer au-dessous de cette tension dégrade la batterie car on est en phase de sous décharge qui implique des réactions irréversibles. La tension de fin de décharge pour une cellule « L_A » et «Li-ion» est de 1.75Vet 2.5V respectivement (figure I.4).

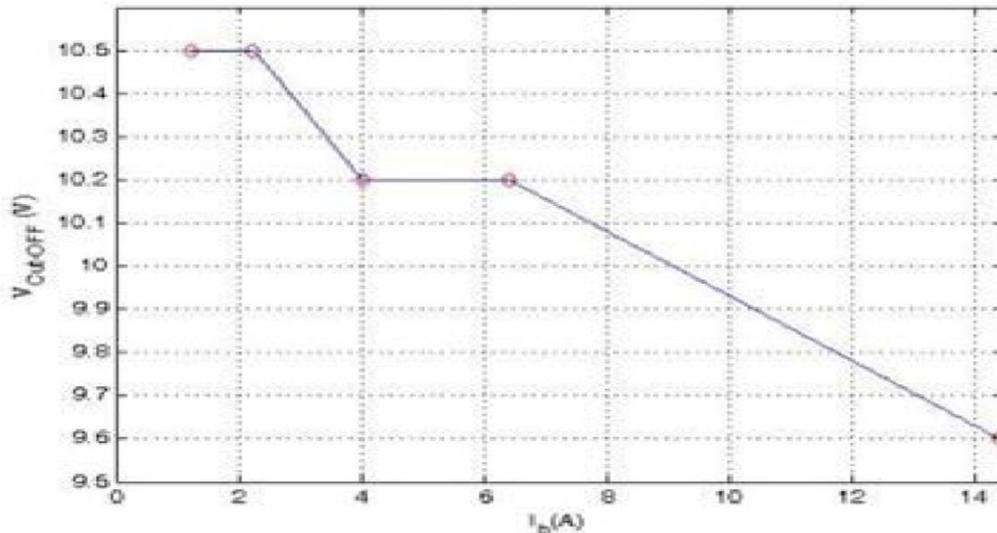


Figure I.4. L'évolution de la tension $V_{Cut-Off}$, batterie VRLA (YUASA 12V-24Ah).

I.6.4. L'énergie

L'énergie chimique dégagée pendant le processus de décharge est transformée en énergie électrique. Elle dépend de la tension et de la charge stockée. L'unité de mesure est généralement exprimée en joule (J) ou en Wattheure (Wh) et elle est définie par l'équation suivante

$$E = \int_{t_0}^t V_t(t) I_b(t) dt \quad \text{I.8}$$

Avec : $V_t(t)$ représente la tension terminale aux bornes de l'accumulateur et $I_b(t)$ le courant de l'accumulateur [6].

I.6.5. Le taux-C

Le courant de charge ou de décharge de la batterie d'accumulateurs est mesuré à un taux noté « C ». C'est-à-dire, une batterie d'accumulateurs de capacité 1 Ah peut fournir un courant de 1 A pendant une heure de décharge à un taux 1 C. La même batterie d'accumulateurs déchargée à un taux de 0,5 C fournira un courant de 0.5 A pour deux heures. A un taux de 2 C, la batterie va délivrer 2 A pendant 30 minutes. Donc, un taux de 1 C implique une décharge (ou charge) pendant une heure, 0,5 C correspond à 2 heures et 0,1 C à 10 heures de décharge (ou charge) [2].

I.6.6 Effet mémoire

L'effet mémoire se définit comme étant la perte de capacité après un certain nombre de cycles de charge et décharge. En réalité, pour remédier à ce problème, il faut décharger la batterie d'accumulateurs complètement avant de la recharger. Dans notre étude cet effet mémoire n'est pas pris en considération. On note que l'effet mémoire concerne principalement les accumulateurs de type nickel cadmium. Cependant, les accumulateurs aux hydrures métalliques de nickel sont moins sensibles. Les accumulateurs au plomb ainsi que ceux aux ions de lithium ne sont pas sensibles à cet effet mémoire, on peut alors les recharger sans les avoir préalablement déchargés [2].

I.6.7 L'état de charge (SOC)

La batterie peut être vue comme un réservoir d'énergie dont la quantité évolue constamment. En conséquence, son état de charge est identifié comme la capacité contenue dans cette batterie, elle est affectée par les conditions d'opération (le courant, la température, etc.). L'unité de SOC (en anglais State Of Charge) est en pourcentage (%) (100% ou 1 pour une batterie pleinement chargée et 0 % ou 0 pour une batterie dite vide) [5].

$$SOC \% = SOC \times 100 = \left(\frac{\text{La capacité actuelle (Ah)}}{C_x(\text{Ah})} \right) \times 100 \quad \text{I.9}$$

Comme solution simple, l'évolution du SOC peut être traquée selon l'équation :

$$\Delta SOC = SOC(t) - SOC(t_0) \frac{1}{\text{Capacité(Ah)}} \int_{t_0}^t i_b(\tau) d\tau \quad \text{I.10}$$

I.6.8. La profondeur de décharge (DOD)

Le DOD est la quantité de capacité retirée durant la phase de décharge lors d'un cycle à partir d'une batterie pleinement chargée. Il est exprimé, en pourcentage (%), selon l'équation suivante [5].

$$DOD\% = \left(\frac{\text{La capacité retiré d'une batterie chargé (Ah)}}{C_x(\text{Ah})} \right) \times 100 \quad \text{I.11}$$

Aussi, selon l'équation I.9 et I.12 la profondeur de décharge est le complément de l'état de charge :

$$DOD_{\%} = (1 - SOC) \times 100 \quad \text{I.12}$$

I.6.9. Le nombre de cycle (Nb Cycles)

Défini comme le nombre de cycles (charge / décharge) que la batterie peut fournir durant sa vie tout en maintenant sa tension de coupure au-dessus de $V_{\text{Cut-off}}$. Ce paramètre correspond à un DOD, et il est livré par le fabricant ou identifier pour une mission spécifique après des tests de validations (charge/décharge) sous des conditions environnementales spécifiques à la mission (température, rayonnement...etc.) [5].

I.6.10. L'état de santé (SOH)

SOH est un paramètre qui reflète l'état général de la batterie/cellule et sa capacité à fournir les performances spécifiées par rapport à une batterie neuve. C'est un indicateur important pour suivre la dégradation des performances de la batterie afin d'estimer la durée de vie (Nb Cycles) qui reste [5].

$$SOH_{\%} = SOH \times 100 = \left(\frac{\text{La capacité d'une batterie utilisée (Ah)}}{C_x(\text{Ah})} \right) \times 100 \quad \text{I.13}$$

Pour certaine prédéfinition, la batterie est à sa fin de vie (EOL) lorsqu'elle a $SOH_{\%} = 80$.

I.7 Classification des Accumulateurs

Le fonctionnement des batteries accumulateurs consiste à convertir l'énergie chimique en énergie électrique par réaction électrochimique. Elles sont composées d'une ou de plusieurs cellules, chacune contenant une électrode positive, une électrode négative, un séparateur, et un électrolyte. Les batteries peuvent être divisées en deux grandes catégories : primaire et secondaire.

I.7.1. Accumulateurs primaires

De nombreux appareils électriques et électroniques portables sont conçus pour être alimentés par piles et dans beaucoup de cas, à partir de batteries primaires ou non rechargeables. C'est le genre familier de batterie qui a une quantité d'énergie fixe stockée pour être recyclée (entièrement déchargée), et une fois la batterie usée, elle est alors tout simplement jetée et remplacée [7].

I.7.2. Accumulateurs secondaire

La cellule ou batterie secondaire est une batterie qui peut être rechargée électriquement après utilisation de leur état de pré-décharge initiale, par passage du courant dans le circuit dans le sens inverse lors de la décharge [7].

Il existe 6 types de ces batteries :

Batteries au plomb-acide

- Batteries au nickel-cadmium
- Batteries nickel-hydrure métallique
- Batteries sodium-chlorure de nickel
- Batteries lithium-ion
- Batteries lithium-polymères

I.8. Différents types d'accumulateurs

Il existe différents types d'accumulateurs, les plus cités dans la littérature sont :

- Accumulateur au plomb (Pb)
- Accumulateur au nickel cadmium (Ni-Cd)
- Accumulateur aux hydrures métalliques de nickel (Ni-MH)
- Accumulateur aux ions de lithium (Li-ion)

I.8.1 Accumulateur au plomb Pb

Les accumulateurs au plomb ont été utilisés à la fin du siècle dernier pour le démarrage des moteurs à combustion interne et pour les batteries de secours dans les hôpitaux. Ce type d'accumulateur, inventée en 1859 par Planté [1], est le plus ancien des accumulateurs secondaires. En plus, sa technologie est bien connue et très largement utilisée du fait que le coût de fabrication n'est pas élevé. La résistance interne de l'accumulateur au plomb est très faible [6].

Bien que l'accumulateur au plomb fait toujours partie des moyens de stockage d'énergie dans l'industrie, il présente quelques inconvénients qu'on peut noter et qui sont : [8]

- Cycle de vie faible, environ 400 cycles en charge/décharge.

- Énergie spécifique faible, donc si on veut une grande puissance la batterie d'accumulateurs sera plus lourde, ce qui n'est pas vraiment économique dans les nouveaux véhicules.
- Faible performance à basses températures.

I.8.2 Accumulateur Nickel Cadmium Ni-Cd

Le couple Nickel-Cadmium a été exploité pour la 1^{ère} fois en 1890 par Waldemar Jünger, 20^{ième} mise en service comme batterie au début du 20^{ième} siècle. Elle se base sur une électrode positive en NiOOH, l'électrolyte une solution alcaline (KOH à 22%) et l'électrode négative est en cadmium (Cd) [5].

Parmi les avantages de ce type d'accumulateurs on peut citer les suivants : [1]

- Énergie spécifique doublement supérieure à celle de l'accumulateur au plomb.
- Puissance spécifique élevée.
- Grande durée de vie.
- Résistance interne très faible,
- Faible autodécharge.
- Bonne performance à basse température

L'inconvénient majeur des accumulateurs nickel cadmium c'est que le cadmium est un élément chimique polluant. D'autre part, le coût de fabrication de ce type de batterie d'accumulateurs est trois fois supérieur à celui de la batterie au plomb.

Le principal marché de ce type d'accumulateur est celui des appareils portables ainsi que les équipements électroniques. Les accumulateurs nickel cadmium ont été utilisés dans l'aversion électrique de la Peugeot 106, Citroën AX, Renault Clio et Ford. On note aussi que ce type d'accumulateur est rarement utilisé dans les véhicules électriques hybrides [6].

L'électrode et la cathode du couple chimique sont le siège des réactions globales suivantes : [1]



I.8.3. La batterie Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH)

Afin de surmonter les limitations en capacité des batteries Ni-Cd, des recherches sur un nouveau couple Ni-MH ont commencé en 1967. L'accumulateur est composé d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel (NiOOH). Dans l'électrode négative, Le Cadmium est remplacé par un composé intermétallique hydratable, nommé par convention (MH). Ces deux électrodes sont isolées électriquement par une séparation. L'électrolyte utilisé est le même que pour le Ni-Cd. [5]

La recherche sur ce type d'accumulateur a commencé dans les années 70. L'accumulateur au nickel hydrure métallique a remplacée progressivement celui au nickel cadmium parce qu'il présente de meilleures performances. Actuellement, cet accumulateur domine le marché des véhicules hybride comme la Toyota Prius et la Honda Insight. L'avantage majeur de ce type d'accumulateur c'est qu'il présente un bon compromis entre le prix, l'énergie, la puissance, et l'environnement.

D'autre part, ce type d'accumulateur n'est pas polluant comme le nickel cadmium, Car l 'hydrogène, absorbé par le métal hydrure, constituant l'électrode négative n'est pas un élément toxique. En plus, les accumulateurs aux hydrures métalliques de nickel sont très peu sensibles à l'effet mémoire par rapport à ceux au nickel cadmium [1].

Actuellement, ce type d'accumulateur est utilisé dans des appâtions spatiales, la téléphonie mobile, les ordinateurs portables, les équipements médicaux, ainsi que pour les véhicules hybrides dans les dernières années et cela est dû à sa haute densité d'énergie. Une batterie d'accumulateurs aux hydrures métalliques de nickel offre 40 % de densité d'énergie supérieure à celle fournie par une batterie au nickel cadmium de même poids.

L'inconvénient c'est que les accumulateurs Ni-MH ont une durée de vie moins importante que celle des accumulateurs Ni-Cd et une auto décharge plus importante [6].

Les deux électrodes du couple chimique sont le siège des réactions globales suivantes : [1]



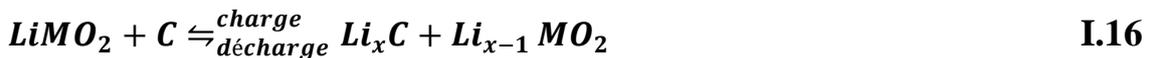
I.8.4. Accumulateur Lithium (Li-ion)

Vu les caractéristiques attractives du Lithium, léger (6.94g/mol) et forte densité énergétique théorique (3860 mAh/g), ce dernier a fait l'objet d'étude depuis les années 1950. Les 1^{ères} batteries commerciales en Li-Ion, ont vu le jour que depuis les débuts des 1970. Aujourd'hui, plusieurs variétés sont disponibles, les plus répandues sont Lithium-Ion (Li-Ion) et Li-Polymères (Li-Po) [5].

Les premiers accumulateurs de ce type ont été commercialisés par Sony dans les années 90. Ils présentent un plus grand potentiel électrochimique. En plus, le lithium est le plus léger des métaux. Les accumulateurs aux ions de lithium sont largement utilisés dans l'industrie des ordinateurs portables, les téléphones cellulaires ainsi que dans les systèmes embarqués à cause de leur haute densité d'énergie. D'ailleurs, ce type de batterie d'accumulateurs a une bonne performance à température élevée et une faible auto décharge d'autant plus qu'il ne présente aucun effet mémoire [1].

Les premières batteries d'accumulateurs de ce genre avaient des durées de vie assez faibles. Afin de remédier à ce problème, on a changé la structure de l'électrode au lithium. Le seul inconvénient que présente l'accumulateur aux ions de lithium est que l'électrode négative composée de lithium métallique qui peut causer des problèmes de sécurité. Pour contrer cela, un autre type d'accumulateur a été développé, il s'agit des accumulateurs lithium polymère qui fournissent un peu moins d'énergie, mais ils sont plus sûrs [6] .

Les deux électrodes du couple chimique sont le siège des réactions globales suivantes :
[1]



I.9. 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% [9. 10].

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.

A 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 amené le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 figure I.5 ce qui représente 65% de la production totale [11].

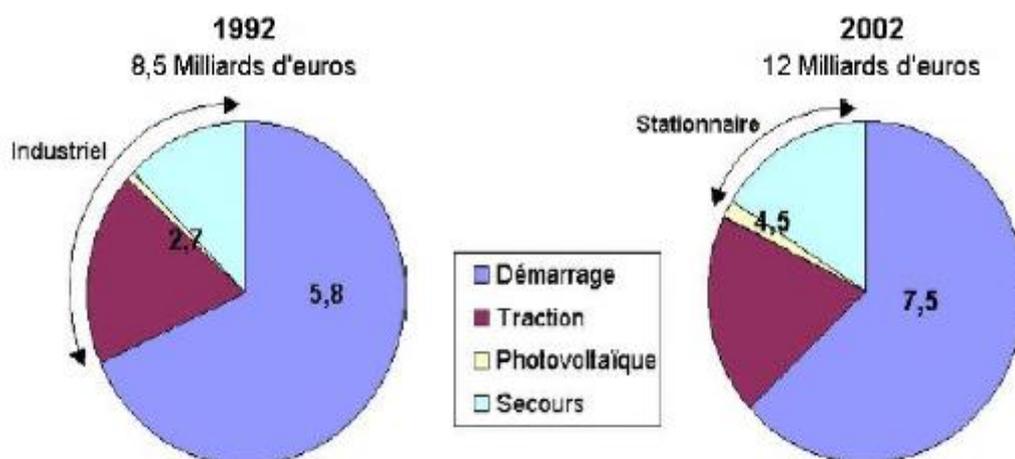


Figure I.5. Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb

L'importance de ce chiffre s'explique par le fait que, malgré la forte augmentation de la part des technologies lithium-ion (Li-ion), nickel-métal hydrure (Ni-MH), associées au marché des batteries portables, la technologie au plomb reste majoritairement employée dans les domaines du démarrage, de la traction et du stationnaire. Pour ces domaines peu

regardants au niveau de l'encombrement, la batterie au plomb sera souvent préférée en raison de son faible coût d'investissement. Il existe d'autres mystères de stockage d'énergie que les batteries (volants d'inertie, air comprimé, super-capacités...etc.) notamment pour des utilisations à grande échelle, mais leurs domaines d'applications sont relativement restreints pour le moment en raison des coûts, niveau de développement, encombrement... figure I.6 [12.13].

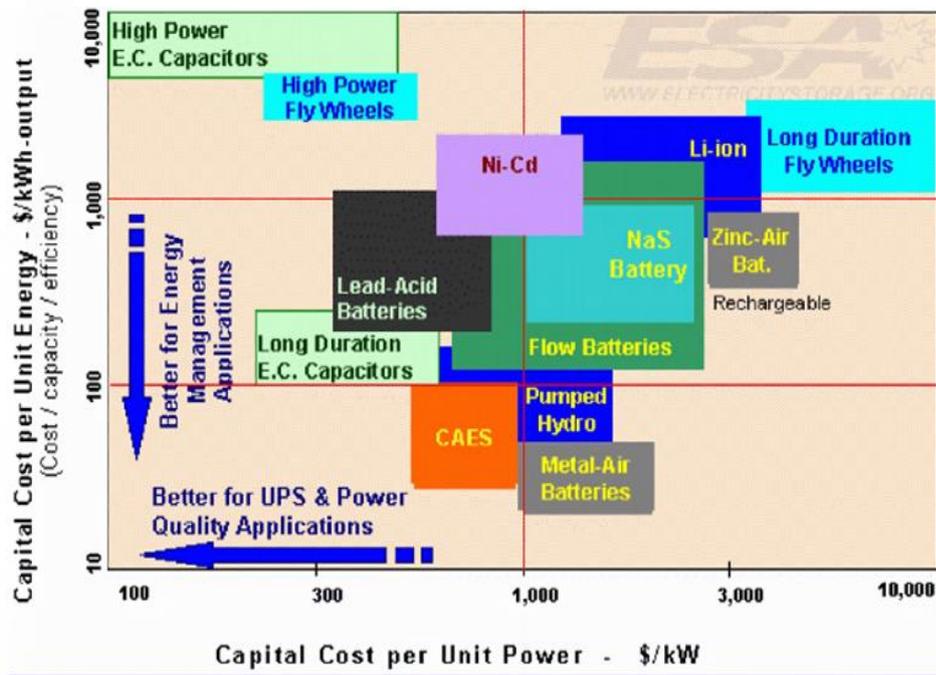


Figure I.6. Coût d'investissement selon les systèmes de stockage

I.10. Constitution de la batterie au plomb-acide ouvert [14. 15]

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées en alternance (figure I.4). Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de séparateur microporeux. 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 microporeux 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.

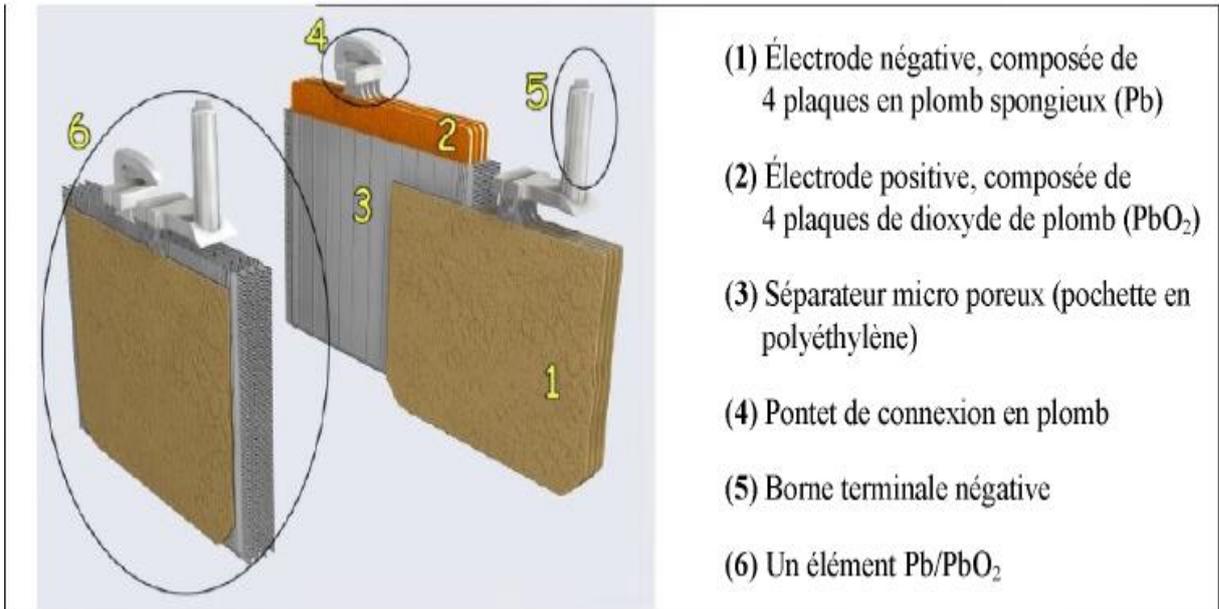


Figure I.7. Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)

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 I.8). Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

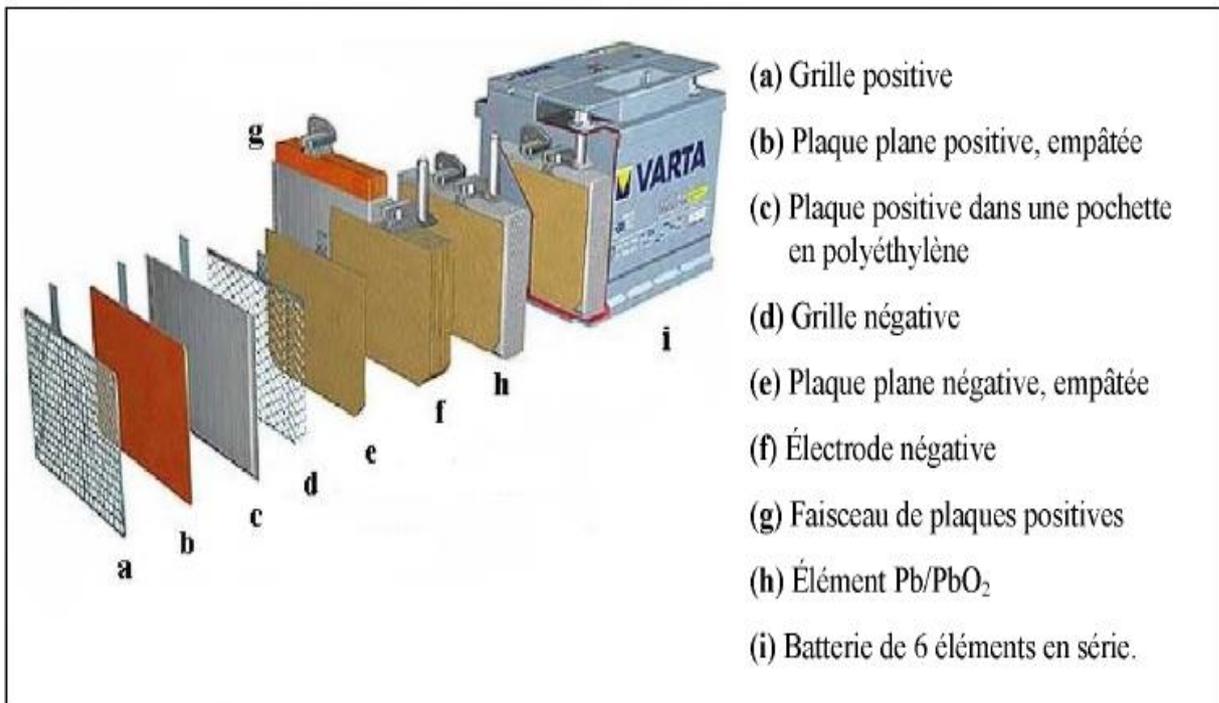


Figure I.8. Vue éclatée d'une batterie de démarrage.

I.10.1. L'électrode positive

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires.

I.10.1.1. Les plaques planes

Fabriquées selon le procédé Faure, elles sont constituées (figure I.5) d'une grille en alliage de plomb (a) qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant. Cette grille est garnie d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb (PbO_2) de couleur brun foncé (b).

La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la surface spécifique de la matière active, c'est-à-dire la surface réactionnelle : en moyenne la taille des pores est le micron. Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ $2\text{m}^2/\text{g}$.

La technologie "plaques planes" est la moins chère (car elle contient un minimum de matière et son procédé de fabrication est simple), la plus fragile, et celle qui permet d'atteindre les meilleures performances massiques. Elle est principalement utilisée dans le domaine des batteries de démarrage [16].

I.10.1.2. Les plaques tubulaires

Les plaques tubulaires sont constituées d'épines en alliage de plomb (collecteur de charges) enfilées dans un tube poreux qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épave et la gaine, la matière active. Ainsi, l'électrode positive est composée d'une rangée de tubes cylindriques qui sont placés verticalement. La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles de charge et décharge, tout en conservant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central : la longévité des électrodes s'en trouve améliorée.

Cette technologie plus robuste (plus lourde et plus volumineuse) sera utilisée dans les applications nécessitant des durées élevées en cyclage et durée de vie : la traction lourde, le stationnaire (de secours et photovoltaïque), les sous-marins...etc [17].

I.10.2. L'électrode négative

Ses plaques sont toujours réalisées selon la technologie "plaques planes". Comme précédemment, elle est constituée d'une grille empâtée. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour que la porosité de la matière active se dégrade moins rapidement, d'autres produits, qualifiés d'épandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de $0,5\text{m}^2/\text{g}$ [18].

I.10.3. Les grilles

Les grilles (et les épines) sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active. De nombreuses recherches leur sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb. Le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui, sans constituer un poison pour la batterie, supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion.

Que ce soit pour les batteries de démarrage ou les batteries industrielles, les traditionnels alliages composés de "plomb-antimoine" tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de "plomb-calcium" : en dérivent d'innombrables grilles, dites au "plomb-calcium", avec différentes teneurs en étain, argent, baryum. Selon les utilisations [19.20].

I.10.4. Le séparateur microporeux

Pour isoler les plaques correctement, le séparateur (non conducteur électronique) doit avoir :

- Une résistance mécanique appropriée, pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles de charge et décharge.
- Une résistance chimique suffisante pour sa tenue dans le temps (immérgé dans une solution très corrosive).

- Une structure micro poreuse (pores de la taille du nanomètre), pour permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte, et éviter tout transport de matière d'une électrode à l'autre.

Parfois le séparateur peut avoir un rôle plus actif en appliquant une pression mécanique sur les électrodes : de nouveaux séparateurs ont été étudiés, comme l'AJS (Acide Jellying Séparation) dans les batteries à recombinaison, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes en limitant la dégradation des matériaux actifs et la corrosion des grilles positives [21].

Les séparateurs sont généralement réalisés en polymères (de plus en plus en polyéthylène) ou en fibres (laine de verre, fibre de bois) [22].

I.10.4. L'électrolyte

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Il joue un double rôle : il assure le transport d'électricité par conduction ionique et participe en tant que réactif aux réactions charge-décharge. Dans l'électrolyte, les déplacements ioniques sont dus à deux phénomènes ; La migration et la diffusion.

L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1,28 dont la proportion massique est de 33% [18].

I.11. Principales réactions en charge/décharge

Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de révolutions des matériaux actifs (équations (I.17) et (I.19)), une autre réaction (dite secondaire) se produit en permanence au sein de l'accumulateur : l'électrolyse de l'eau. Les principaux phénomènes en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc :

a) l'électrode positive

- Rappel de la réaction de la matière active positive :



- Production permanente de dioxygène (gaz) :



b) l'électrode négative

- Rappel de la réaction de la matière active négative :



- Production permanente de dihydrogène (gaz) :



- Au bilan, l'électrolyse de l'eau d'un élément s'écrit :



I.12. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb

Le processus technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb comporte plusieurs étapes. Celles-ci sont illustrées sur la figure (I.9)

I.12.1. Préparation de la grille

La grille est l'élément de base de la batterie, elles sont coulées et moulées par gravité, elle joue le rôle de support pour la masse active et assure la conduction électrique. Pour sa préparation, on utilise généralement un alliage plomb-antimoine (Pb-Sb) ou plomb-calcium (Pb-Ca). L'alliage Pb-Sb (3-5 % en Sb) a fait l'objet de plusieurs travaux. Le but de ces études est d'améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques des grilles. La plupart des grilles fabriquées de nos jours sont des alliages Pb-Sb, Pb- Ca ou Pb-Ca-Sn. Plusieurs travaux ont montré que l'addition d'étain dans la grille diminue la vitesse de corrosion. Les batteries qu'utilisent des grilles à base d'alliage Pb-Sb souffrent généralement du problème d'autodécharge. Ce phénomène a été vaincu en utilisant des grilles Pb Ca néanmoins la fabrication de ce type de grille nécessite une technologie poussée et une atmosphère contrôlée [23].

I.12.2. Préparation de l'oxyde

L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par pulvérisation du plomb fondu, ou par la méthode dite «Ball-milling » qui consiste en une friction (réaction) à l'air des billes de plomb métallique qui s'oxyde en PbO. On obtient généralement un mélange de 75 % d'oxyde et 25 % de plomb métallique, cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C [24].

I.12.3. Préparation de la pâte

La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée. Une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 g/cm³ est ensuite ajoutée progressivement au cours du mélange. Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄, 3PbO. PbSO₄.H₂O.

Les différents auteurs ayant traité ce sujet ont montré que la composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température [25].

I.12.4. Mûrissage des plaques

Après l'opération d'empattage, les plaques subissent un mûrissage. Cette étape consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24h suivie d'un séchage pendant une autre période de 24h. Le rôle de cette opération est d'oxyder le reste de Pb en PbO, rendre la masse plus consistante, oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde, réduire la teneur en plomb métallique et augmenter la porosité pour faciliter la diffusion de l'acide dans la plaque. La qualité et la quantité des sulfates présents dans la pâte dépendent de mode de curling. Certains ont montré qu'à une température de curling supérieure à 70 °C et en présence d'humidité, le sulfate tétra basique prédomine. En utilisant trois types de curling différents ; la porosité et la capacité de décharge de la plaque positive dépendent beaucoup de mode de curling utilisé cette étape a pour but : [26]

- Obtenir une masse plus consistante qu'elle l'était auparavant.
- Réduire la teneur en Pb métallique par conversion en PbO, cette réaction exothermique catalysée par la vapeur d'eau.

- Oxyder superficiellement la grille qui se couvre d'une couche de PbO jouant le rôle déliant entre la grille et la masse non formée.
- Augmenter la porosité de la masse pour faciliter la diffusion de l'acide. L'humidité résiduelle joue un rôle capital dans la détermination de la vitesse d'oxydation du plomb libre contenu dans la masse.

I.12.5. L'assemblage

A l'issue et du séchage, les plaques vont être assemblé en éléments. Chaque élément est constitué par la mise en parallèle d'électrodes positives et d'électrodes négatives qui forment un faisceau d'électrodes positives et négatives. Les deux faisceaux d'électrodes sont disposés de façon à avoir une alternance entre les électrodes de polarité différentes espacées par des séparateurs microporeux pour garantir l'isolation électrique entre elles. Enfin l'ensemble est placé dans un bac en polypropylène et immergé dans une solution d'acide sulfurique concentrée. Les batteries au plomb acide sont constituées de 6 éléments mis en série pour obtenir une tension voisine de 12 V [27].

I.12.6. Formation des plaques

Après mûrissage, les plaques sont formées dans l'acide sulfurique de densité 1,05 avec un programme propre à chaque type de plaque. Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées. Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb. La durée de vie de l'accumulateur au plomb est essentiellement liée à la qualité de la plaque positive dont la capacité électrique diminue graduellement au cours des cycles charge-décharge. Cette diminution de la capacité est en général due aux phénomènes suivants : [18]

- Désintégration de la masse de PbO₂ résultant de la corrosion de la grille.
- Diminution de la surface active due au changement morphologique au cours du cycle charge /décharge et isolation électrique de certaines parties de la masse par détérioration de la grille, et formation d'une couche passivant de PbSO₄ non conductrice.

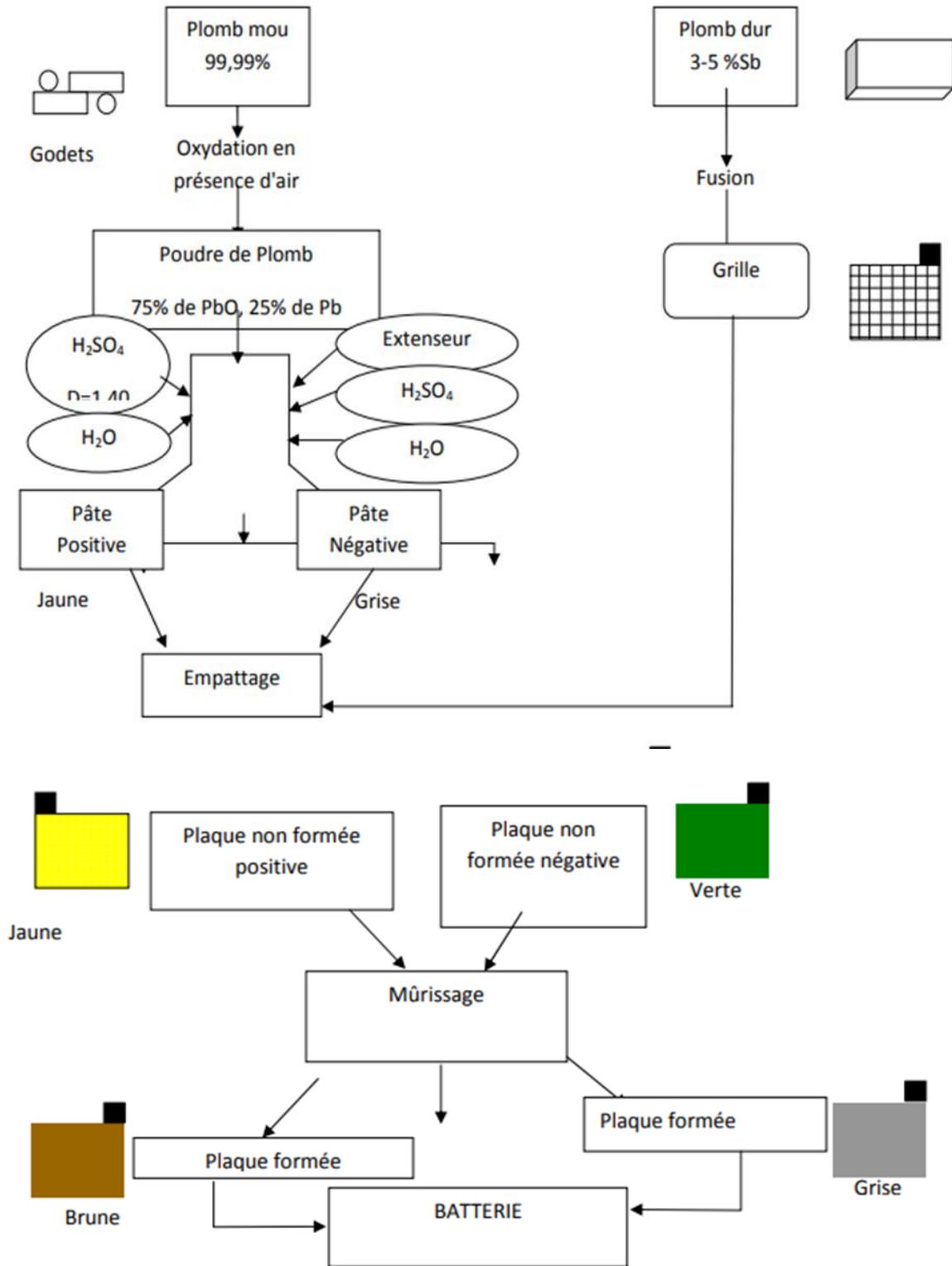


Figure I.9. Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie [18].

I.13. Problèmes et usure des batteries au plomb

Le développement de critères indiquant l'état de santé des batteries plomb-acide suppose la connaissance des dégradations spécifiques de ces batteries.

Cinq grands types de problèmes peuvent se poser sur une batterie au plomb conduisant à diminution progressive des performances voire à la destruction de la batterie.

I.13.1. Sulfatation dure

La sulfatation correspond à la formation de cristaux de sulfate de plomb par voie électrochimique, au niveau de chaque électrode, lors de la décharge d'un accumulateur plomb acide. La sulfatation dure, également appelée sulfatation irréversible, correspond pour sa part à une réorganisation des cristaux de sulfate de plomb à travers un processus de dissolution / recristallisation. Ce mécanisme conduit à la formation des cristaux de sulfate de plomb difficilement réversibles et qui conduisent eux-mêmes à une diminution de la porosité (particulièrement importante pour la surface active et le transport de matière), ainsi qu'à une augmentation de la résistance interne, et par voie de conséquence à une baisse progressive de la capacité[28.29].

I.13.2. Stratification

La stratification correspond aux gradients de concentration verticaux au sein de l'électrolyte. L'acide sulfurique, de densité plus élevée que l'eau, a en effet tendance à s'accumuler au fond du bac des éléments. Si la stratification n'est pas une dégradation en tant que telle puisqu'elle n'entraîne pas de perte directe de capacité, elle s'accompagne néanmoins d'une utilisation inhomogène de la matière active, favorisant ainsi la dégradation prématurée de la matière active dans la partie inférieure des plaques. L'effet combiné des périodes prolongées sans recharge à des faibles états de charge et de la stratification de l'électrolyte accentue notamment la sulfatation dure [30.31].

Il va de soi que la stratification n'est pas un processus irréversible, une simple agitation de l'électrolyte permettant d'en homogénéiser la concentration. Cette agitation est généralement assurée uniquement par le dégagement gazeux qui a lieu en fin de charge, ou encore parfois par un système mécanique consommant alors de l'énergie mais pouvant s'avérer utile dans le cas où les batteries ne sont pas rechargées pleinement de façon régulière telle que dans les applications photoélectriques [32].

I.13.3. Corrosion

La corrosion se produit au niveau du collecteur de plomb de l'électrode positive, suite au dégagement d'oxygène qui a lieu à cette électrode en fin de charge. Cette couche de corrosion, moins conductrice que le PbO_2 entraîne, une augmentation de la résistance interne et par suite une diminution progressive de la capacité, connue sous le nom de « PCL effet » pour «Premature Capacity Loss» [33]. La corrosion détériore également la tenue mécanique du collecteur par consommation du métal, pouvant conduire à des ruptures de plaques dans des cas extrêmes et entraîner dans ce cas une fin de vie brutale de la batterie. Cette dégradation est irréversible. Elle est favorisée par un fonctionnement à des états de charge et des températures élevés. Dans le cas des applications PV, ce type de dégradation est donc plutôt limité aux applications du type relais de télécommunication, dans lesquelles les batteries sont maintenues en pleine charge [32].

I.13.4. Assèchement

L'eau contenue dans l'électrolyte est consommée par électrolyse en fin de charge ce qui conduit inéluctablement, si rien n'est fait, à l'assèchement (ou « drying out » en anglais) de la batterie. Outre l'augmentation de la concentration d'acide susceptible de favoriser la sulfatation dure par exemple, l'assèchement s'accompagne d'une diminution de la surface active, conduisant ainsi à une perte de capacité progressive. On peut noter à ce niveau qu'un compromis doit ainsi être trouvé entre la volonté de limiter l'électrolyse et donc les phases de surcharge, et celle de limiter la stratification ou encore la sulfatation dure qui nécessite à contrario des périodes de surcharge prolongées. Enfin, une distinction mérite ici d'être soulignée entre le cas des batteries ouvertes, pour lesquelles la consommation d'eau est significative mais peut être compensée par un ajout d'eau régulier, et les batteries étanches, pour lesquelles la consommation d'eau est particulièrement réduite, mais alors irréversible puisque l'on n'a pas dans ce cas la possibilité de faire une remise à niveau de l'électrolyte. Il est donc d'autant plus important de limiter la surcharge de ces batteries [32].

I.13.5. Dégradation de la matière active positive

Les électrodes positives sont le plus souvent responsables de la fin de vie des batteries plomb-acide. Outre la corrosion du collecteur de ces électrodes qui vient d'être mentionnée, la dégradation de ces électrodes repose sur la modification de la texture et de la structure de la PAM au fil des cycles, phénomène abordé abondamment dans la littérature,

par exemple dans la littérature. De façon très synthétique, il ressort de ces différents travaux que l'évolution de la PAM au fil des cycles s'accompagne : [32]

- d'une augmentation de la taille des particules de PbO_2 .
- d'une augmentation de la fraction des pores situés entre les agrégats et du volume poreux auquel peuvent globalement être associés ces pores.
- d'une diminution de la fraction des pores situés dans les agglomérats et de la surface spécifique à laquelle peuvent globalement être associés ces pores.

De façon générale, le cyclage des batteries entraîne ainsi la décohésion (ou « softening » en anglais) de la PAM, favorisée par la « respiration » de la matière active et donc par des cycles de grande amplitude. Cette dégradation entraîne une détérioration des propriétés électriques des électrodes, soit une perte progressive de capacité, point du reste particulièrement bien traité par le modèle d'agrégats de sphères ou modèle AOS (« Aggregate-of-Spheres » en anglais). Cette dégradation entraîne également une détérioration des propriétés mécaniques des électrodes, conduisant à terme à la chute de matière active (ou « shedding » en anglais), soit une chute brutale de capacité. Celle-ci est alors favorisée par le dégazage en fin de charge. Enfin, la chute de matière active peut elle-même entraîner la mise en courts-circuits d'éléments, c'est-à-dire à la fin de vie prématurée des batteries [34.35].

Pour limiter cette dégradation, les batteries plomb-acide à usage PV utilisent majoritairement des plaques tubulaires pour lesquelles la matière active est contenue dans des gaines. Enfin, il est importantes de souligner ici que, comme dans le cas de la sulfatation dure, les modifications de texture et de structure de la PAM ne sont pas totalement irréversibles, et peuvent être modifiées en fonction des conditions de fonctionnement [36].

***CHAPITRE II : La
polyaniline
et les liquides ioniques***

CHAPITRE II : La polyaniline et les liquides ioniques

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la polyaniline.

II.1. Les différentes formes de la polyaniline

La Polyaniline (PANI) est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote (Figure II.1).

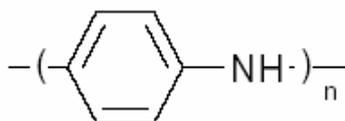


Figure II.1. Schéma de la polyaniline.

La polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation dénombrés par Green et Woodhead. [37] Ces états vont de la leucoéméraldine uniquement constituée d'unités benzénoïde totalement réduite via la protoéméraldine, l'éméraldine, la nigraniline à la pernigraniline qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement des unités quinoïde (Figure II.2).

Les différents états d'oxydation de la polyaniline neutre sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale ; ils jouent un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la Polyaniline. La polyaniline leucoéméraldine (PANI-LEB) et la polyaniline pernigraniline (PANI-PNGB) sont des polymères très instables à l'air et tendent tous les deux vers la forme éméraldine base (PANI-EB), qui est très stable chimiquement et thermiquement [38].

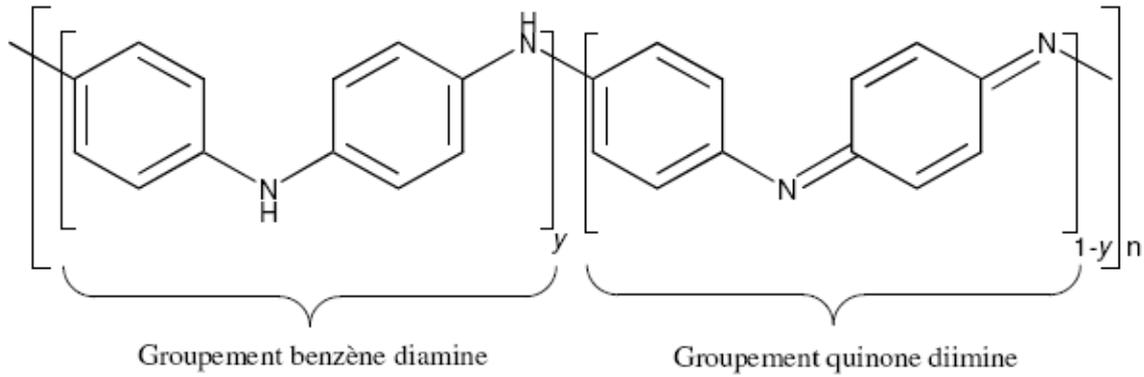
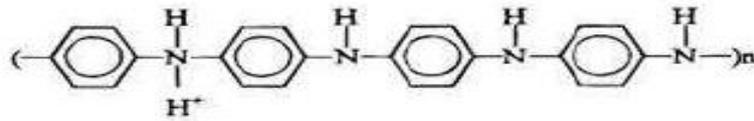


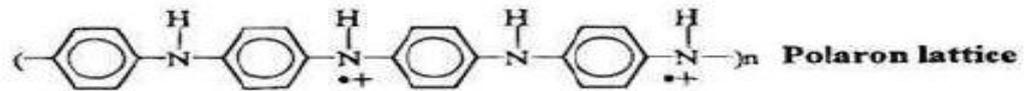
Figure II.2. Formulation générale des différentes formes de Polyaniline : $y=1$ Leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$ Éméraldine (PANI-EB), $y=0$ pernigraniline (PANI-PNGB). [39].

Les différentes formes de polyaniline (PANI) sont résumées à la figure II.3, [40]. La leucoéméraldine (jaune) est la forme réduite de la polyaniline. Elle est stable pour les potentiels les plus négatifs. La pernigraniline (violette) est sa forme oxydée qui est stable pour des potentiels plus positifs. En milieu acide, ou en présence d'un oxydant les sites amines sont facilement protonés. L'intérêt de ce matériau est l'existence d'une forme conductrice appelée sel d'éméraldine (vert). Aussi bien l'oxydation de la leuco-éméraldine ou la protonation de l'éméraldine base (bleue) permettent d'obtenir cette forme conductrice. Le sel d'éméraldine peut exister sous deux formes. La première est un réseau formé de polarons (une charge positive par unité de monomère) et la seconde d'un réseau formé de bipolarons (2 charges par unité) [41].

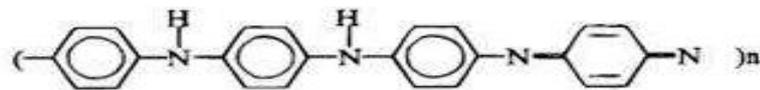
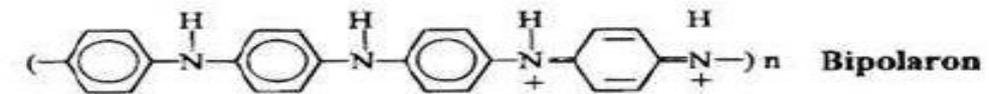
Leucoemeraldine base



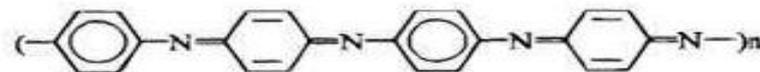
Leucoemeraldine salt



Emeraldine salt



Emeraldine base



Pernigraniline

Figure II.3. Les différentes formes de la polyaniline proposées par Bernard et al [40].

II.2. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline émeraude base peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute (C₆H₅NH₂), dans un milieu aqueux, on peut aussi avoir recours à la polymérisation enzymatique, la polymérisation en émulsion ou bien la polymérisation homogène.

Elle peut aussi être synthétisée par voie électrochimique. La polymérisation électrochimique de l'aniline a été initialement développée par Letheby. La polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère [42].

II.2.1 Synthèse chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production de la polyaniline. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L^{-1} , un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ /aniline) inférieur ou égal à 1,15 et un temps de polymérisation d'une à deux heures [43].

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres : [44]

- La température de polymérisation :
- La nature de l'acide,
- La nature de l'oxydant,
- La nature du solvant,

II.2.2 Synthèse électrochimique

Les premiers articles traitant de l'électro polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante. [45] 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 : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant [46, 47].

L'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés du produit obtenu a été étudiée dans le cas de la polymérisation électrochimique de l'aniline : [44]

- La nature de l'électrode de travail ;
- La nature de l'acide ;
- La nature du solvant ;

II.3. Dopage de la polyaniline

polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'éméraldine base (PANI-EB) avec la réaction acide-base.

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide AH) et la base (la PANI-EB) et formation de charges partielles. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. La présence de polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion A^- de l'acide chargé négativement, assurant ainsi l'électro neutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée éméraldine sel (PANI-ES) (figure II.4).

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [48], seul le nombre d'électrons des orbitales p impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [49].

Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la Polyaniline : pK_a égaux à 2.5 et 5.5 attribués respectivement aux fonctions benzène amines et quinone imines. [50, 51] de la PANI-EB. D'ailleurs, à cet effet, plusieurs études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines. [52] ($-N=$) de la structure.

Le taux de dopage de la polyaniline se définit comme étant le rapport du nombre de protons (H^+) ajoutés au nombre total d'atomes d'azote. Il est compris entre 0 et 50 % molaire par unité mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines de la PANI-EB : dopage maximal et total) [53].

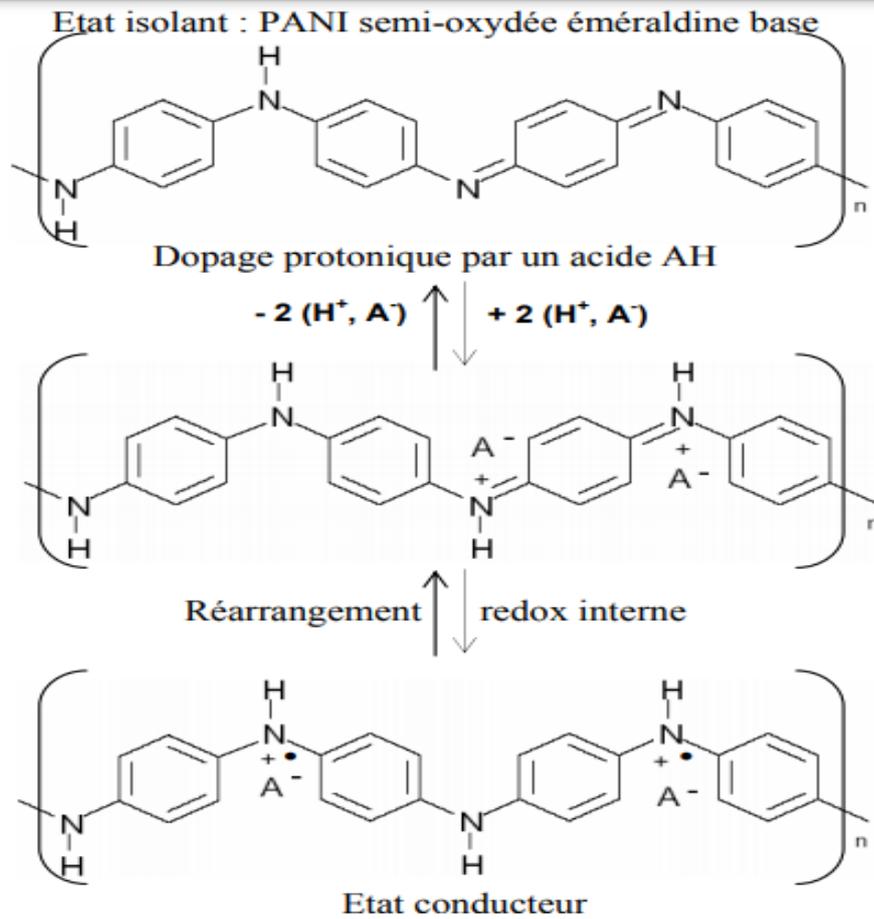


Figure II.4. Dopage de type acide de la PANI-EB [53].

II.4 .Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline [54.55]

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs 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. (Figure II.5)

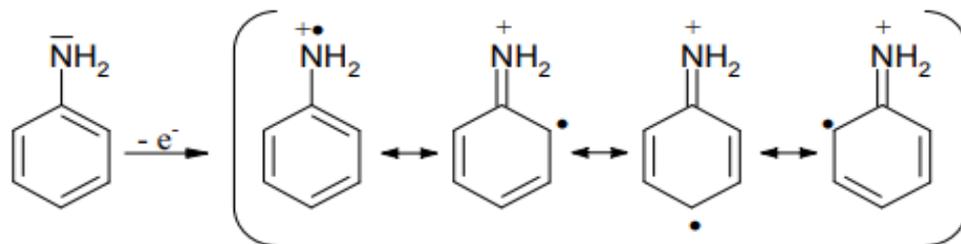


Figure II.5. Formation du cation radical de l'aniline.

Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline. (Figure II.6)

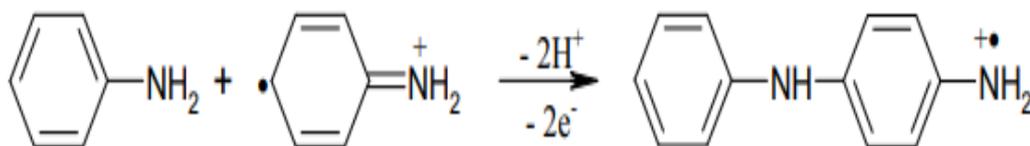


Figure II.6. Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance. (Figure II.7)

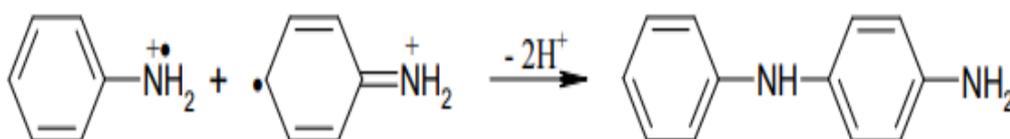


Figure II.7. Couplage de deux cations-radicaux.

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) (Figure II.8), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

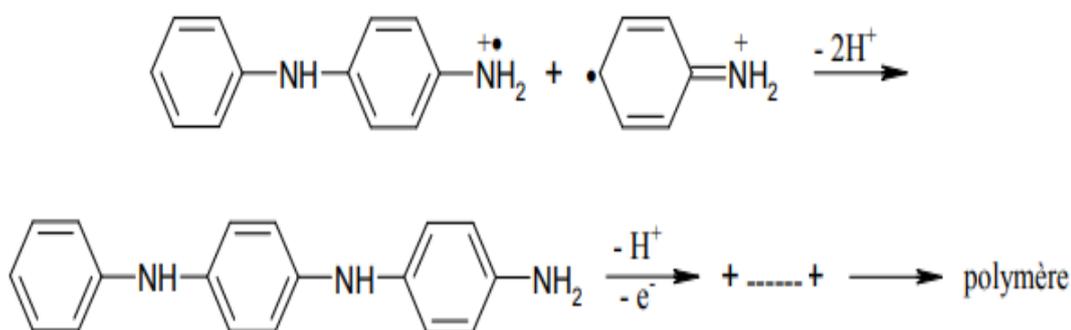


Figure II.8. Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

- D'après la Figure I-4, la Polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée). (Figure II.9)

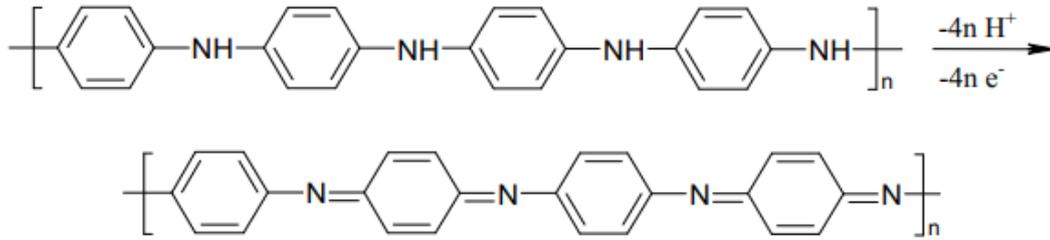


Figure II.9.Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

- Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère. (Figure II.10)

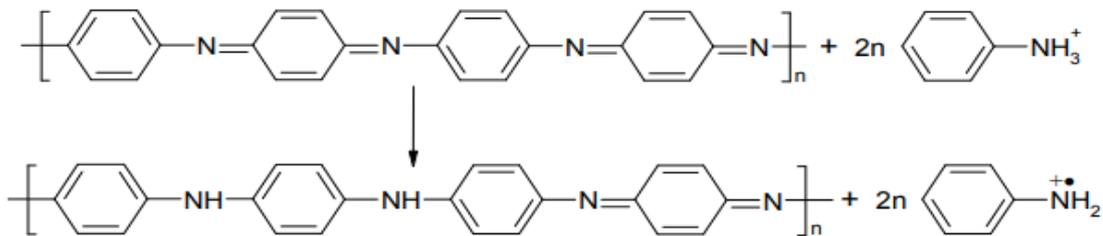


Figure II.10.Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

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).

II.5. Mécanisme de maintien de l'état de passivation des métaux

Les mécanismes de protection contre la corrosion des métaux passivables par un polymère conducteur, et en particulier de la Polyaniline, ont été principalement modélisés dans le cas du fer ou des aciers. Les principaux auteurs à avoir traité ce sujet sont Wessling [56], Kinlen [57, 58] et De Berry [59]. Leur travaux sont résumés dans deux articles [60, 61].

Le principe de recouvrement des métaux passivables par un polymère conducteur est qu'il permet de passiver la surface métallique exposée à l'électrolyte bien que ce polymère reste conducteur. Dans le cas du dépôt de PANI sur Fe, un complexe Fe-PANI est formé lors du dépôt de Polyaniline. Ce complexe a des propriétés catalytiques de réduction de l'oxygène atmosphérique ou dissout en solution. Les 3 réactions qui permettent la passivation du fer après dépôt de polyaniline interviennent en deux étapes, la première

consiste à la réduction du sel d'émeraude (PANI-ES, forme oxydée) en base leucoéméraldine (PANI-LB, forme réduite). Les électrons nécessaires à cette réduction proviennent de l'oxydation du fer en cation divalent ferreux. Dans la seconde étape, le retour du PANI-LB à son état oxydé (PANI-ES) est permis grâce à la réduction de l'oxygène présent en solution. Lors de cette seconde étape l'oxygène est réduit en anions hydroxydes qui se combineront alors avec les cations ferreux formés lors de la première étape pour former de l'hydroxyde de fer (figure II.11) [57,58].

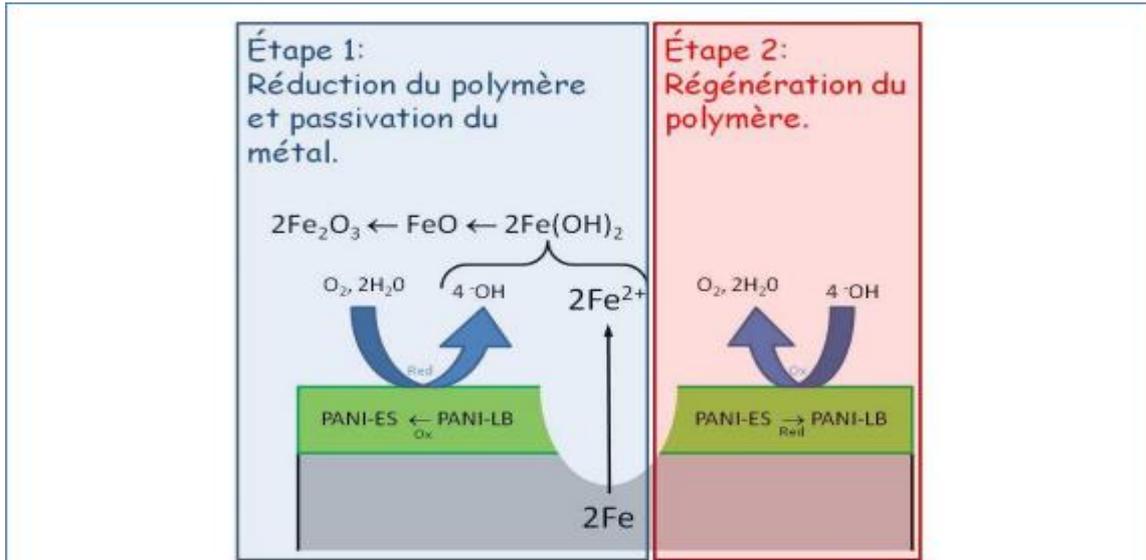
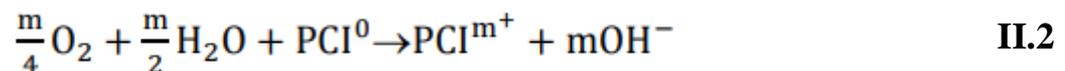
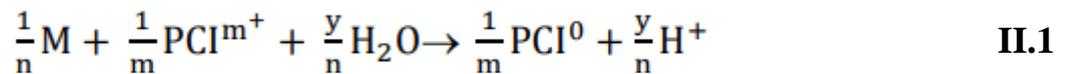


Figure II.11. Schéma du mécanisme de passivation du fer recouvert par de la polyaniline, adapté de.

Plus généralement, Kinlen a établi la relation de passivation du métal en fonction de n'importe quel polymère conducteur intrinsèque (PCI), selon les équations II.1 et II.2 :



L'équation II.1 correspond à la réduction du polymère et à l'oxydation du métal. L'équation II.2 correspond à la régénération du polymère sous sa forme oxydée. Ces réactions illustrent le phénomène de catalyse de la réduction de l'oxygène dissout en solution par le complexe Fe-PANI [62].

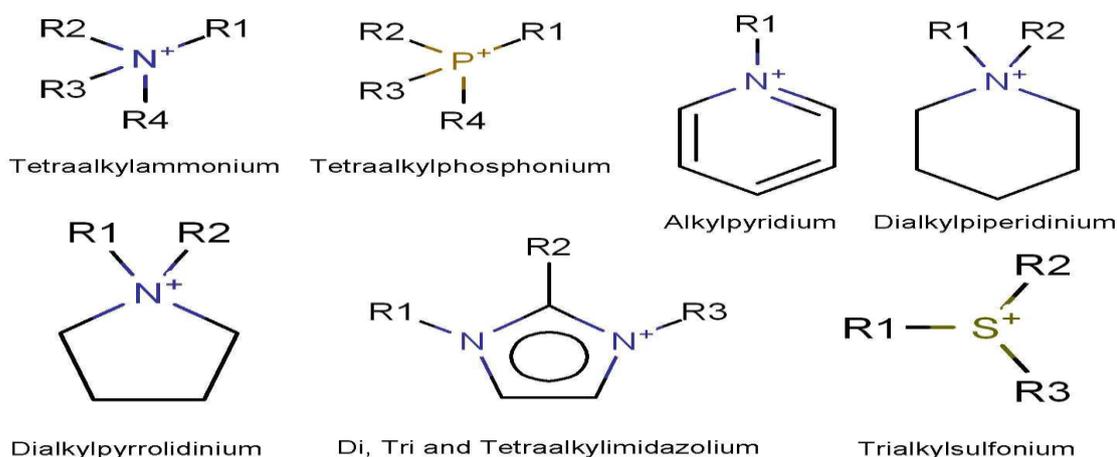
II.6. Définition des liquides ioniques

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LI). Ainsi on peut trouver les appellations “sels fondus”, “sels liquides organiques” ou “liquides ioniques à température ambiante”, entre autres. Ces différentes définitions font appel à des propriétés différenciant les LI des sels fondus classiques (NaCl, KCl...etc.) telles que leurs capacités à jouer un rôle de solvant à température ambiante, ou leurs fortes interactions intermoléculaires [ion-ion] inexistantes pour les autres sels fondus à hautes températures. Dans ce mémoire, nous réservons le terme “sels fondus” aux matériaux qui sont liquides seulement à hautes températures et nous définissons les LI comme un sous-ensemble de celui des sels fondus ayant une température de fusion inférieure à 100° C dans les conditions normales de pression. Cette définition ne donne aucune information sur la composition moléculaire des LI. Le plus souvent, les LI sont constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Chaque combinaison (> 10⁶ combinaisons binaires différentes et > 10¹⁸ combinaisons tertiaires) d'un couple [cation-anion], amené à un nouveau produit avec de nouvelles propriétés et applications.

En général les cations utilisés sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de systèmes aromatiques comme les alkyropyridiniums, les alkylopyridiniums et l'imidazolium. (Figure II.12) Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme le Fluor [F]⁻, le Chlore [Cl]⁻, l'Iode [I]⁻ et le Brome [Br]⁻, ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme le tétrafluoroborate [BF₄]⁻ et le hexafluorophosphate [PF₆]⁻. On trouve aussi des anions organiques surtout des anions fluores et sulfoniques comme [CF₃CO₂]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₄F₉SO₃]⁻, [(CF₃SO₃)₂N]⁻ et [(CF₃SO₂)₃C]⁻ [63. 64].

Signalons que tout un domaine de recherche a été récemment dédié pour développer des séries de cations et d'anions fonctionnalisés. Des cations portant des groupements différents d'amine d'alcool et d'éther, des anions portant des groupements de nitriles et d'hydroxy borates, ainsi que des cations et des anions chiraux ont également été synthétisés.

Les cations les plus utilisés



Les anions les plus utilisés

[Br]⁻, [Cl]⁻, [I]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [B(CN)₄]⁻, [CH₃BF₃]⁻, [CH₂CHBF₃]⁻, [CF₃BF₃]⁻, [C₂F₅BF₃]⁻, [SCN]⁻, [CuCl₂]⁻, [AlCl₄]⁻

Figure II.12.Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.

II.7. Structure moléculaire

La nature exacte de la structure des LI d'un point de vu d'agencement moléculaire à durant très longtemps fait débat [65]. Ils furent pendant longtemps considéré à tort comme étant des liquides moléculaires homogènes, cohérents et des systèmes essentiellement irréguliers [66]. Ils étaient d'ailleurs souvent assimilés à des espèces telles que des sels fondus [67]. Il s'est avéré à la lumière de récentes recherches, que les LI présentent un tout autre aspect structural. Les modèles actuels suggèrent qu'ils possèdent une structure bien plus ordonnée que ce qu'on aurait pu penser, avec des architectures moléculaires allant de supra molécules (paires d'ions, clusters ioniques) à des systèmes mésoscopiques (réseaux de liaisons hydrogènes, micellaires et de morphologies bicontinues) (Figure II.13) [65,68].

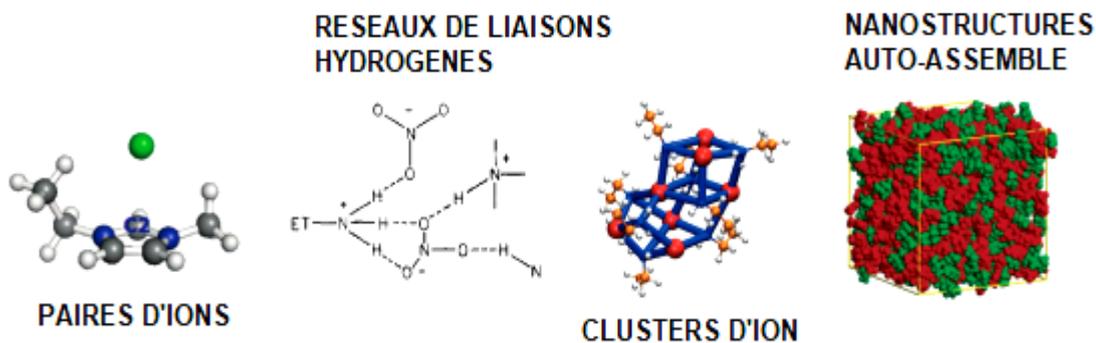


Figure II.13.Différents modèles décrivant la structure des LI [65].

II.8.Applications des liquides ioniques en électrochimie

Au vue de leurs remarquables propriétés physicochimiques, de nombreuses applications pour les LI ont vu le jour au cours de ces deux dernières décennies. Il serait assez difficile d'en établir une liste exhaustive, néanmoins une application sera décrite dans cette section.

II.8.1.Électrochimie

Il n'est guère surprenant de constater au vu des remarquables propriétés électrochimiques que présentent les LI, notamment leur importante conductivité électrique ainsi que leur vaste fenêtre électrochimique ; qu'ils ont ouvert la voie à de nombreuses applications dans le domaine de l'électrochimie [69].

II.8.1.1.Électrodéposition métallique

L'électrodéposition métallique qui est plus communément appelée galvanostégie, consiste en un traitement électrochimique de surface d'un matériau par une couche métallique dans le but de le protéger notamment contre la corrosion. Ce type de traitement entraîne une modification significative des propriétés physicochimiques des matériaux, ce qui a pour conséquence de pallier à certains de leurs défauts [70]. Les LI offrent un milieu idéal pour ce type de procédé. En effet, ils permettent d'effectuer l'électrodéposition d'une large gamme de métaux y compris ceux sensibles aux milieux aqueux [71]. Ils offrent également un meilleur control de la morphologie cristalline des métaux déposés [72]. De plus, les LI présentent un avantage certains d'un point de vue environnemental et toxicologique par rapport aux procédés d'électrodépositions classiques en milieu aqueux. Ces derniers peuvent avoir un impact négatif sur la santé des employés en milieu industriel (vapeurs toxiques, manipulation de solutions acides/alcalines corrosives), ainsi que sur l'environnement (risques de contamination des nappes phréatiques, pollution des sols) [73].

II.8.1.2.Stockage d'énergie

Les LI se sont avérés être d'excellentes alternatives aux solutions d'électrolytes conventionnelles dans les batteries d'ions métalliques, ainsi de nombreuses applications ont vu le jour. La possibilité d'optimiser les propriétés de conductivité, stabilité thermique et chimique des LI a été largement exploitée pour concevoir des solutions d'électrolytes adaptées à différents dispositifs de batteries [74]. Un paramètre tel que la viscosité de l'électrolyte peut avoir un impact significatif sur l'efficacité du dispositif. En outre, une

augmentation de cette dernière entrainera une nette diminution de la capacité de transport de charge de l'électrolyte [69]. Il est de ce fait très important de faire en sorte de choisir et de moduler au mieux la structure du LI de sorte à limiter le plus possible la viscosité et ainsi avoir l'électrolyte le plus efficace possible. On retrouve également bons nombres d'utilisations de LI en tant qu'électrolytes dans des dispositifs tels que des batteries air lithium non-aqueuses [75], ou encore des condensateurs électrochimiques [76].

II.8.1.3. Capteurs et biocapteurs électrochimiques

Les LI peuvent jouer différents rôles plus ou moins importants dans ce genre de dispositif (Figure II.14). Ils peuvent notamment servir de solvant pour des stabilisants de protéines [77]. Ils peuvent également dans certains cas jouer simultanément les rôles de plastifiants, ligands et transducteurs [78].

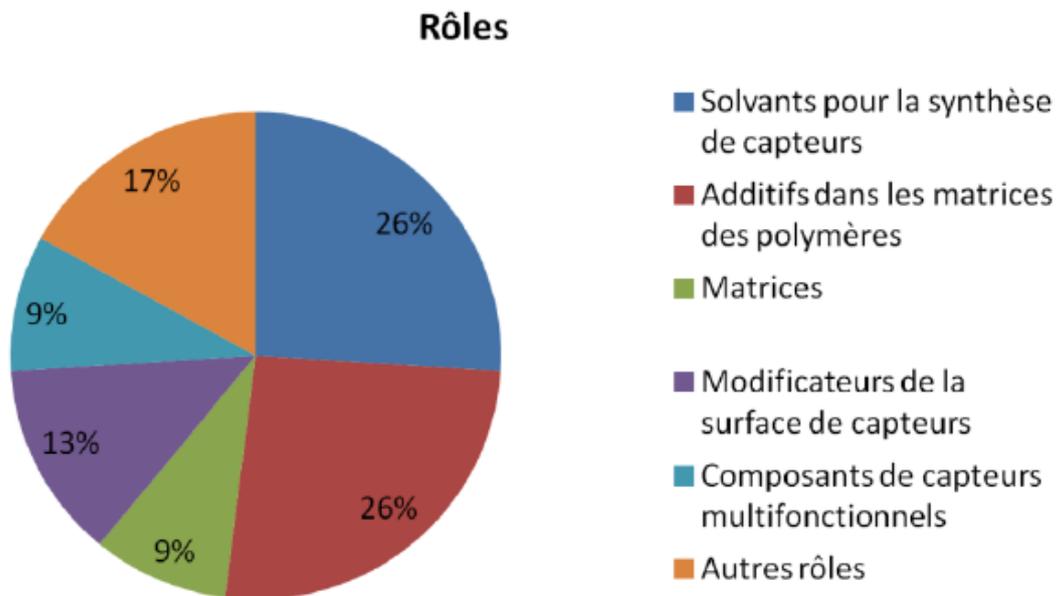


Figure II.14. Rôles des LI dans des dispositifs de capteurs

Chapitre III
Matériels et Méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

L'étude expérimentale consiste à élaborer des électrodes de PbO_2/PANI en absence et en présence des liquides ioniques dans la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.5M. A cet effet, nous avons utilisé plusieurs techniques électrochimiques : voltammétrie cyclique (VC) ; spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les tests de polarisation (Méthode de la résistance de polarisation (R_p), mesures de polarisation de Tafel).

Des points importants ont été mentionnés dans ce chapitre comme, la méthode de polymérisation de la polyaniline sur le métal du plomb (collecteur du courant), la préparation des électrodes du travail, les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des matériaux obtenus.

III.1. Produits et réactifs

Le tableau III.1 présente les produits utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Tableau III.1. produits chimiques utilisé

Produits	Formule chimique	Pureté %	Aspect	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	99,5	Liquide	93.13	1.02
Acide sulfurique	H_2SO_4	95-98	Liquide	98	1.84
Plomb (Pb)	Pb	99.98	Métal	207.19	11.35
Polyaniline	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$	-	Film	-	-
Liquide ionique 1	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$	-	Liquide	-	-
Liquide ionique 2	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$	-	Liquide	-	-

Liquide ionique 1 (LI-1) : n n-dimethylformamide dimethyl acétal

Liquide ionique (LI-2) : 1-butyl-3-methy-limidazolium chloride

Remarque : La polyaniline est le produit de synthèse électrochimique obtenu par polymérisation de l'aniline sur le métal de plomb (Pb), en milieu acide sulfurique H_2SO_4 à 0.5M.

III.2. Montage expérimentale

III.2.1. Chaîne électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un équipement électrochimique « Autolab302N » menu de logiciel « NOVA 1.7 ». L'équipement permet d'imposer et de mesurer les signaux des potentiels et des courants. Il est piloté par un ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement des données (NOVA 1.7 et NOVA 2.1.4). Ces logiciels permettent d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques. La figure III.1 présente la chaîne électrochimique utilisée.

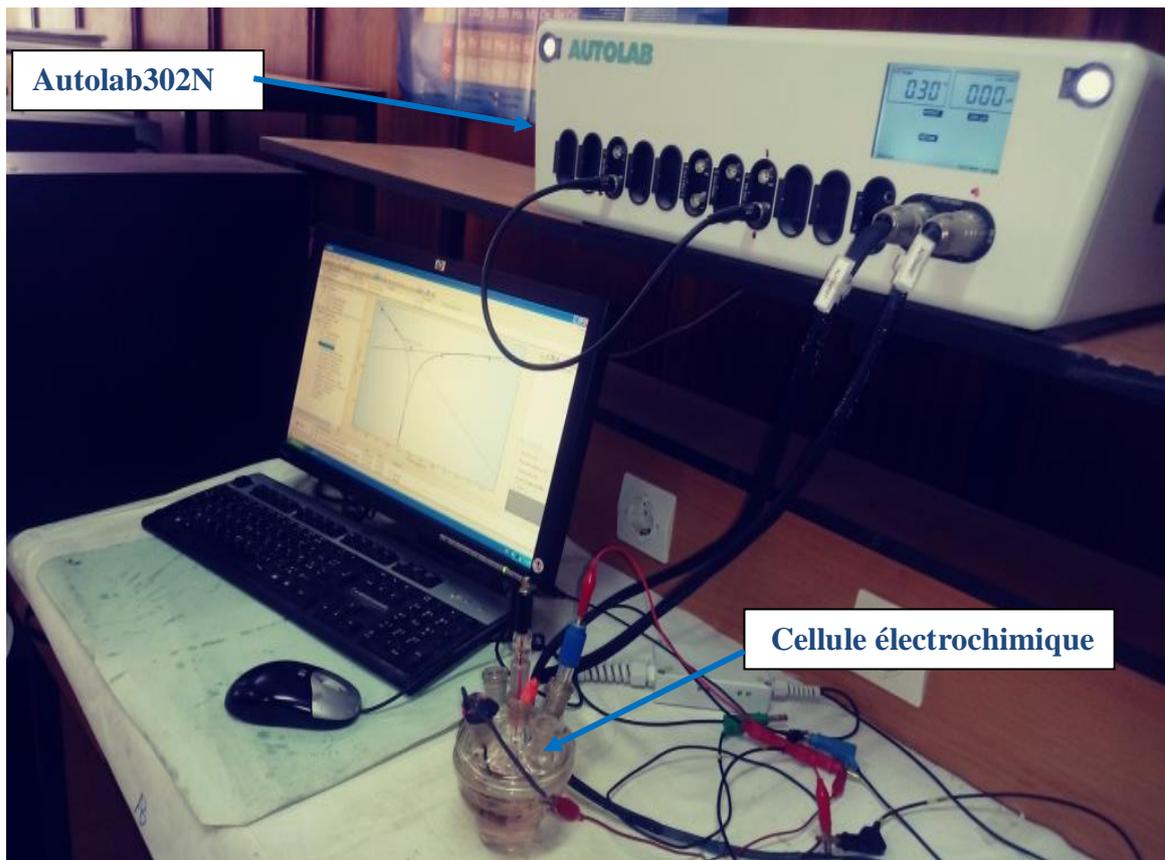


Figure. III.1. Chaîne électrochimique.

III.2.2. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance 100 ml (figure III.2). La cellule est munie d'un couvercle à cinq cols permettant d'introduire l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

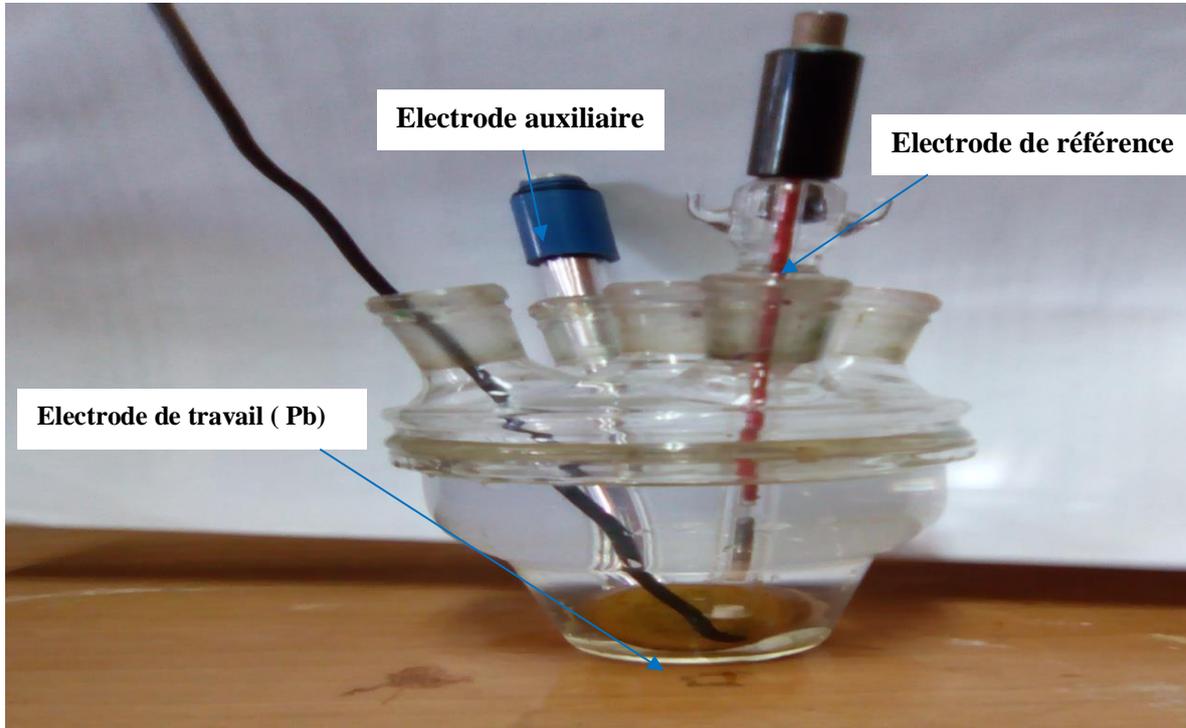


Figure.III.2. Cellule électrochimique à trois électrodes

Electrode de travail : est un métal de plomb pur (99.98%). Sa surface est de 1.2 cm^2 .

Electrode auxiliaire : est une plaque de platine de 0.48 cm^2 . Elle permet d'imposer le courant qui traverse la cellule, et elle est placée en parallèle à l'électrode du travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

Electrode de référence : l'électrode utilisée est de calomel saturée en KCl (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl SAT}$. Celle-ci présente un potentiel de $+0.241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail ($\approx 2 \text{ mm}$) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

III .2.3. Solutions utilisées

Dans ce travail, l'ensemble des travaux concernant l'élaboration des collecteurs de courant, soit la modification de la surface de plomb par la Polyaniline en absence et en présence des liquides ioniques, ont été réalisés dans une solution d'acide sulfurique d'une concentration de 0.5mol/l. trois types de solutions ont été utilisées :

Solution d'acide sulfurique à 0.5M : cette solution a été préparée à partir de l'acide sulfurique concentrée (98%) et l'eau distillée.

Solution d'acide sulfurique à 0.5/Aniline : Ce type de solution a été préparé à partir d' H_2SO_4 à 0.5M additionné de l'aniline. La concentration d'aniline vraie est 0.2M.

Acide sulfurique à LI-1 ou LI-2 : 0.5/Aniline/ Solution : Ce type de solution a été préparé à partir d' H_2SO_4 à 0.5M additionné de l'aniline 0.2M et de liquides ioniques LI-1 ou LI-2. A 3 %.

III.2.4. Préparation de l'électrode du travail

L'électrode du travail utilisée est de plomb métallique d'une pureté de 99.98 %. L'électrode est découpée mécaniquement puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable. La surface active est de 1.2 cm².

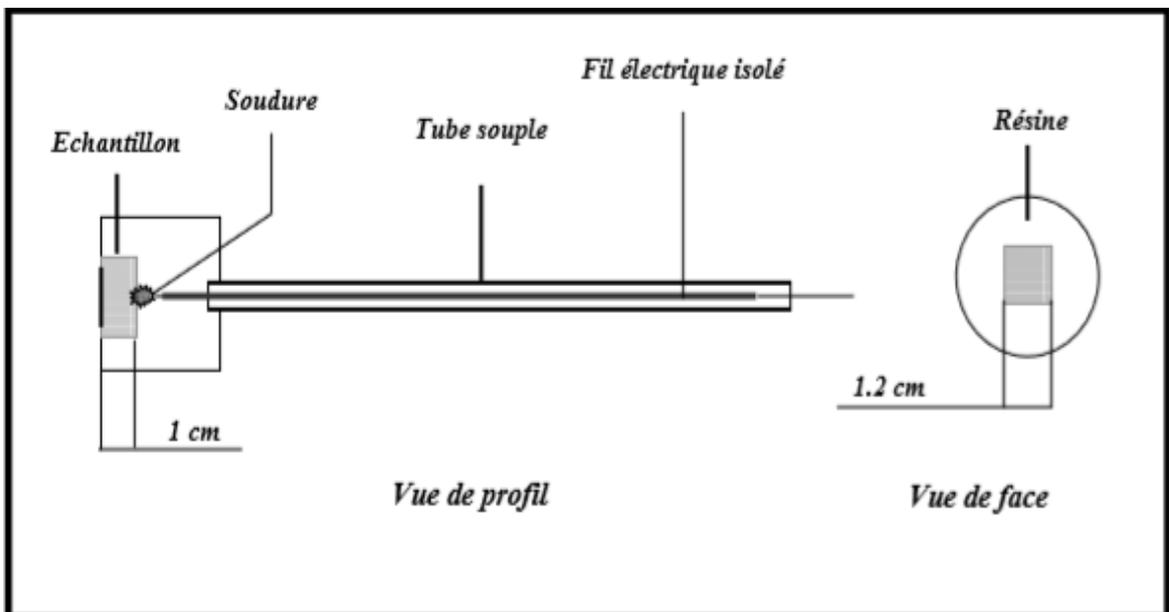


Figure III.3.Schéma simplifié d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimique.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail doit subir un polissage de la surface à l'aide d'une polisseuse (Minitech 233) (figure III.4), en utilisant de papier abrasif de granulométrie (600, 800, 1200) sous écoulement d'eau puis l'électrode est immergée dans l'acétone. Cette étape est délicate vu l'importance de l'état de la surface dans l'étude des phénomènes électrochimiques.



Figure. III.4. Polisseuse mécanique (Minitech 233).

III.3. Procédés de déposition électrochimique de la polyaniline

III.3.1. Prétraitement électrochimique avant électrodéposition de la polyaniline

Dans un montage à 3 électrodes, l'électrode de plomb est immergée pendant 30 minutes dans de l'acide sulfurique 0.5 M en présence d'aniline. L'électrode est ensuite cyclée entre son potentiel de circuit ouvert pendant 50 cycles à 50 mV/s afin de réduire la couche de passivation formée lors de l'immersion de l'électrode.

Ce traitement permettrait d'améliorer l'homogénéité chimique en surface et réduisait la formation d'agrégats de polymère lors de l'électropolymérisation de la polyaniline.

III.3.2. Polymérisation de la polyaniline

Dans cette étape, des électrodes de PbO₂/PANI ont été mise en œuvre, dans le but d'obtenir des collecteurs de courant plus légers et plus résistants à la corrosion. L'obtention de collecteur des courants plus légers constitue un nouvel avantage car ce type de matériau permet de diminuer la masse embarquée et augmenter la densité d'énergie de la batterie plomb-acide.

Dans une cellule à trois électrodes, les dépôts de la Polyaniline sur l'électrode de plomb ont été réalisés par voltampérométrie cyclique durant 50 cycles avec une vitesse de balayage de 15 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M avec une concentration d'aniline variée de 0.2M en absence et en présence de liquide ioniques (LI-1 ou LI-2). Les cycles débutent au potentiel de 0 et atteignent 2 V/ECS. La suite des cycles suit les mêmes domaines de balayage de potentiel. Ce domaine correspond au domaine de formation de PbO₂ et de la polyaniline. Les deux produits (PbO₂, PANI) se forment simultanément sur la surface du plomb.

III.4. Techniques expérimentales

III.4.1. Techniques de caractérisation de la polyaniline

III.4.1.1. Caractérisation par FTIR/ATR

Le spectre FTIR du matériau (PbO₂/PANI) a été obtenu en mode transmission avec un spectromètre Thermo-Scientific Nicolet IS10 muni d'un Cristal ZnSe et le logiciel OMNIC 9. Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 600 cm⁻¹ avec une résolution moyenne de 2 cm⁻¹ sur 32 scans. Le matériau obtenu est déposé directement sur le cristal. Pour le spectre obtenu, la correction de la ligne de base a été effectuée ainsi que celles associées aux bandes d'absorption d'H₂O et de CO₂.

III.4.1.2. Caractérisation par UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de l'échantillon polymère. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre. Il comporte, comme tout spectromètre UV-Visible classique, une source de lumière, un monochromateur et un détecteur.

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau "Thermoscientific évolution 201 UV visible, logiciel ThermoInseigh". En effectuant un balayage de longueur d'onde entre 180 et 800 nm, les particules de l'échantillon sont en suspension supportées par un solvant (H₂SO₄ 1.5 M) dont les pics d'absorption les moins intenses sont situés dans l'intervalle (180-800 nm).

III.5. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion et le comportement électrochimique des métaux. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires. Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouve dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

III.5.1. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, une différence du potentiel entre électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et la contre-électrode (CE). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact avec un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) et la résistance de polarisation (R_p) du métal. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

III.5.1.1. Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu.

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔE autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant Δi correspondant.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geay (Éq III.1).

$$R_p (\Omega .cm^2) = \frac{\beta_a . [\beta_c]}{2.303 . i_{corr} . (\beta_a + [\beta_c])} \quad \text{III .1}$$

Expression dans laquelle β_a et β_c représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel ; $\Delta i/\Delta E$ étant la pente des courbes $i = f(E)$ au potentiel de corrosion.

L'application de la technique de la résistance de polarisation est limitée principalement aux études comparatives. Néanmoins, elle a certains avantages, on cite :

- Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe ;
- Ne nécessite qu'un balayage faible de ± 10 ou ± 20 mV autour du potentiel à courant nul ;
- Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon.

III.5.1.2. Mesures de polarisation (Tafel)

Les densités de courants et les potentiels de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique de la réduction des protons (pente β_c) et anodique (pente β_a) de l'oxydation du plomb en sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M, avec un balayage de potentiel -300 mV et + 300 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 1 mV/s.

L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel NOVA 1.7, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce dernier calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'exploitation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

- Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaire sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de diffusion ou passivation.

III.5.2. Voltammétrie cyclique (VC)

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. La voltammétrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé Voltamogrammes. Les Voltamogrammes permettent d'identifier les potentiels des pics d'oxydation et de réduction correspondant à des phénomènes de la réaction de la solution avec la matière active.

Le balayage du potentiel appliqué dans notre travail est de 0 à 2 V/ECS. Ce domaine correspond au domaine d'oxydation et de réduction de sulfate de plomb à l'électrode positive de la batterie au plomb. La vitesse appliquée est de 15 mV/s.

La vitesse de balayage appliquée dans le cas de la voltammétrie cyclique de longue durée est de 15 mV/s.

III.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du

système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est pris, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système. 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 ($R\Omega$). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance 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 des molécules sur la surface est grande, plus cette résistance augmente.

Dans notre cas, les études d'impédance électrochimiques sont réalisées en appliquant une tension avec une amplitude 10V autour du potentiel de circuit ouvert ou le potentiel appliqué pour un intervalle de fréquences compris entre 10^5 Hz et 10^{-2} Hz. L'électrode est ensuite introduite en solution puis la mesure d'impédance est lancée après la stabilisation du système en circuit ouvert.

Les mêmes techniques électrochimiques ont été utilisées pour élaborer et caractériser l'électrode de Pb/PANI.

Le tableau III.2 résume l'ensemble des conditions opératoires appliquées à l'électrode de plomb afin, d'obtenir le système Pb/PANI.

Tableau III.2. Conditions opératoires appliquées à l'électrode de plomb.

Technique électrochimique	Conditions opératoires
Voltammétrie cyclique à long durée (800 cycle)	E= 0 à 2 V Vitesse = 80 mV/s
Voltammétrie cycle	E= 0 à 2 V V= 15 mV/s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	E = E _{OCP} Fréquence : 10 ⁵ - 10 ⁻² HZ Amplitude 10 V
Test de résistance de polarisation linéaire	E= ± 20 mV V= 1 mV/s
Test de Tafel	E= ±300 mV V= 1 mV/s

CHAPITRE IV: Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et discussion

Ce chapitre décrit les résultats de l'étude de comportement électrochimique des électrodes élaborées de Pb/PbO₂, dans le milieu H₂SO₄ à 0.5 M en absence et en présence des liquides ioniques à 3 % (LI-1 : C₅H₁₃NO₂ ou LI-2 : C₈H₁₅N₂Cl), l'étude électrochimique des électrodes a été effectuée par des techniques électrochimiques (VC, Rp, Tafel, SIE) et le polymère a été caractérisé par des techniques physico-chimique (FTIR/ATR, UV-Visible).

Dans la littérature, très peu des travaux de recherches ont été réalisés sur la l'électrodéposition de la Polyaniline sur les collecteurs du courant des batteries plomb-acide en présence des liquides ioniques. La Polyaniline a été utilisée comme un revêtement qui protège le collecteur du courant contre la corrosion et contre la dissolution de la matière active positive de PbO₂. De plus ce polymère conducteur peut réduire considérablement le poids et la densité du collecteur du courant lorsqu'il est déposé sur un substrat conducteur plus léger et augmente aussi la densité d'énergie spécifique des batteries plomb-acide.

Ce travail consiste à élaborer des électrodes de Pb/PbO₂/PANI en absence et en présence des liquides ioniques à des performances améliorées (propriétés électriques et la résistance contre la corrosion). L'électrodéposition de la Polyaniline sur l'électrode de plomb (Pb) a été soigneusement étudiée et son rôle dans la formation de la couche de passivation de PbSO₄ a été élucidé.

IV.1. Etude électrochimique des électrodes de PbO₂ /PANI

IV.1.1. Déposition de la Polyaniline par voltammétrie cyclique

Les dépôts de la Polyaniline sur l'électrode de plomb ont été réalisés par voltammétrie cyclique durant 80 cycles avec une vitesse de balayage de 15 mV/s, dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0.5 M en présence d'aniline et aussi en absence et en présence des liquides ioniques à 3%. Le dépôt de PANI sur le collecteur du courant a été analysé par FTIR/ATR.

L'électropolymérisation de la Polyaniline, la formation des oxydes de plomb, la formation de la couche de passivation de PbSO₄ sur la surface de Pb sont des processus compétitifs. Pour cette raison nous avons procédé à un prétraitement électrochimique de l'électrode de Pb dans le but de réduire la couche de passivation (PbSO₄, PbO et PbO₂) formée sur la surface de l'électrode.

Les dépôts de la Polyaniline sur l'électrode de plomb ont été réalisés par voltammétrie cyclique durant 80 cycles avec une vitesse de balayage de 15 mV/s dans une solution de H_2SO_4 à 0.5 M en présence d'aniline et aussi en absence et en présence des liquides ioniques à 3 % (LI-1 : $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$; LI-2 : $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$). Le dépôt de PANI sur le collecteur du courant a été analysé par FTIR/ATR et le DRX.

L'électrode de Pb est immergée dans la solution H_2SO_4 à 0.5M/Aniline 0.2 M, dans le but d'obtenir un système stable et de réduire la couche de passivation composée par le PbSO_4 et les oxydes de plomb. Cette couche est formée par immersion de l'électrode de plomb dans H_2SO_4 à 0.5M/0.2 ml d'aniline, A titre comparative pour la polymérisation de la Polyaniline nous avons immergé une électrode de Pb dans la solution H_2SO_4 à 0.5M/Aniline 0.2 ml / LI-1 et une électrode de Pb dans la solution H_2SO_4 à 0.5M/Aniline 0.2 ml / LI-2. Les figures IV.1 a IV.4 représentent les voltampérogrammes obtenus après polymérisation de la Polyaniline sur l'électrode de plomb en milieu H_2SO_4 à 0.5M.

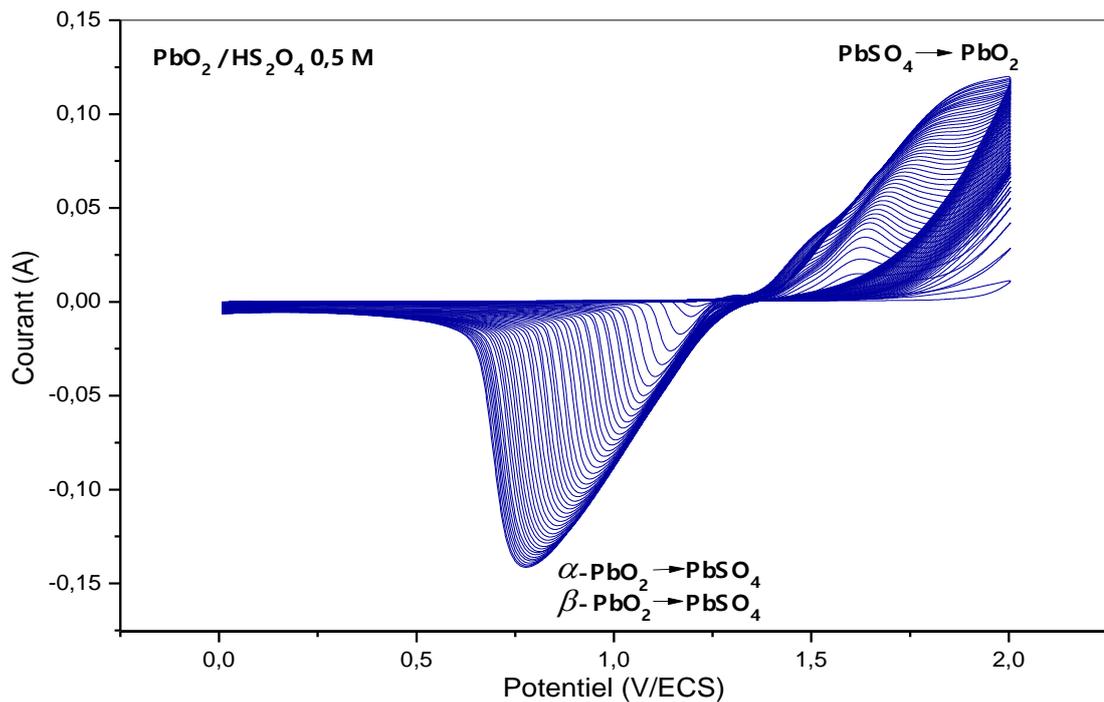


Figure.IV.1. Voltampérogrammes cycliques de système de Pb/PbO₂ dans H_2SO_4 à 0,5M (15 mV/s, 80 cycles).

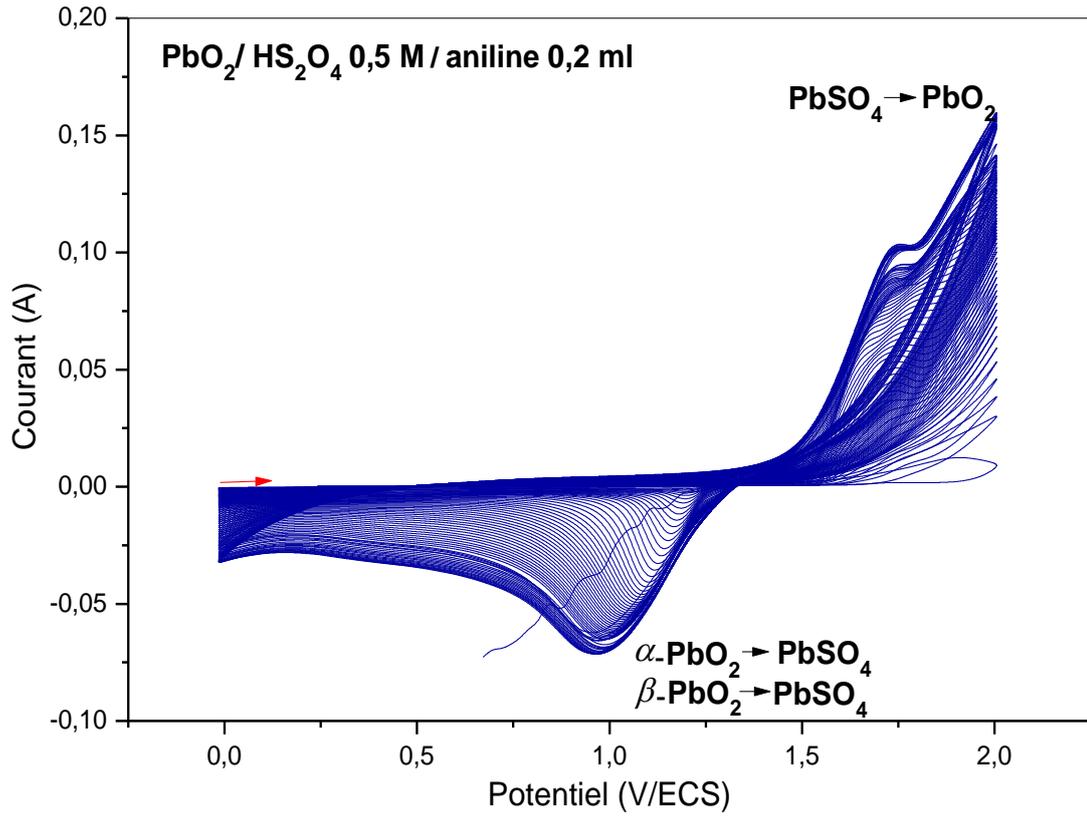


Figure.IV.2. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb/PbO₂ dans 0,5 M H₂SO₄ / 0.2 ml aniline (15 mV/s, 80 cycles)

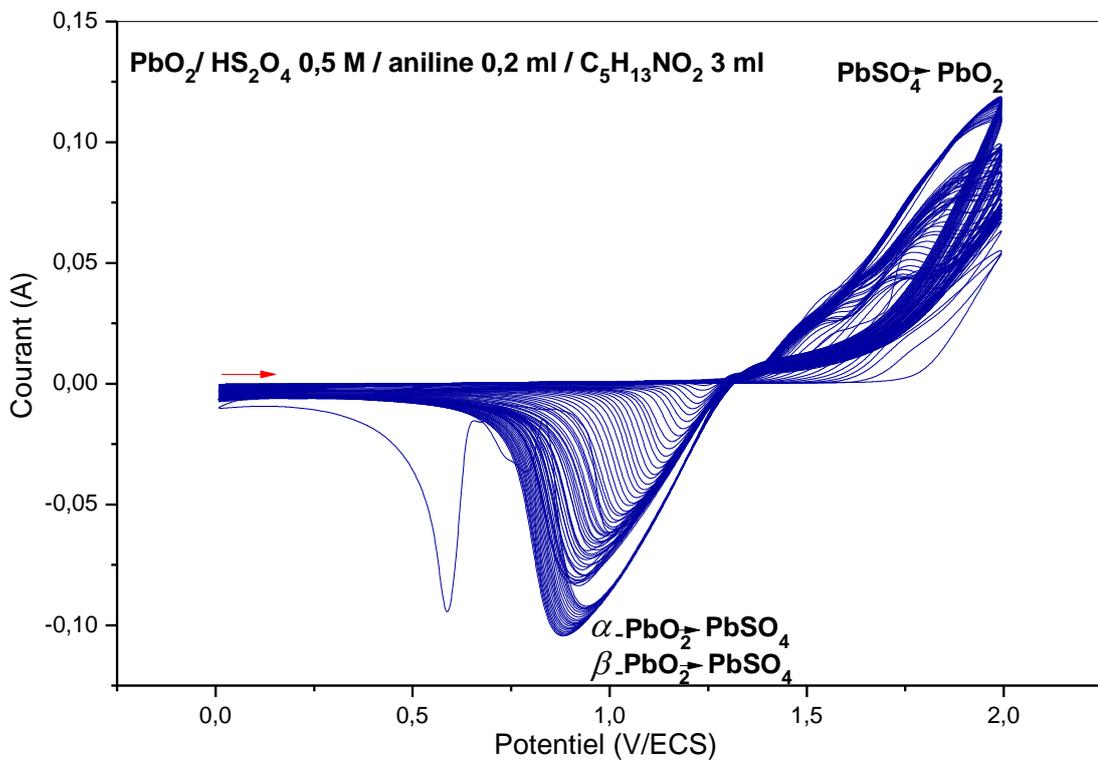


Figure.IV.3. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb/PbO₂ dans 0,5 M H₂SO₄ / 3% C₅H₁₃NO₂ / 0.2 ml aniline (15mV/s, 80 cycles)

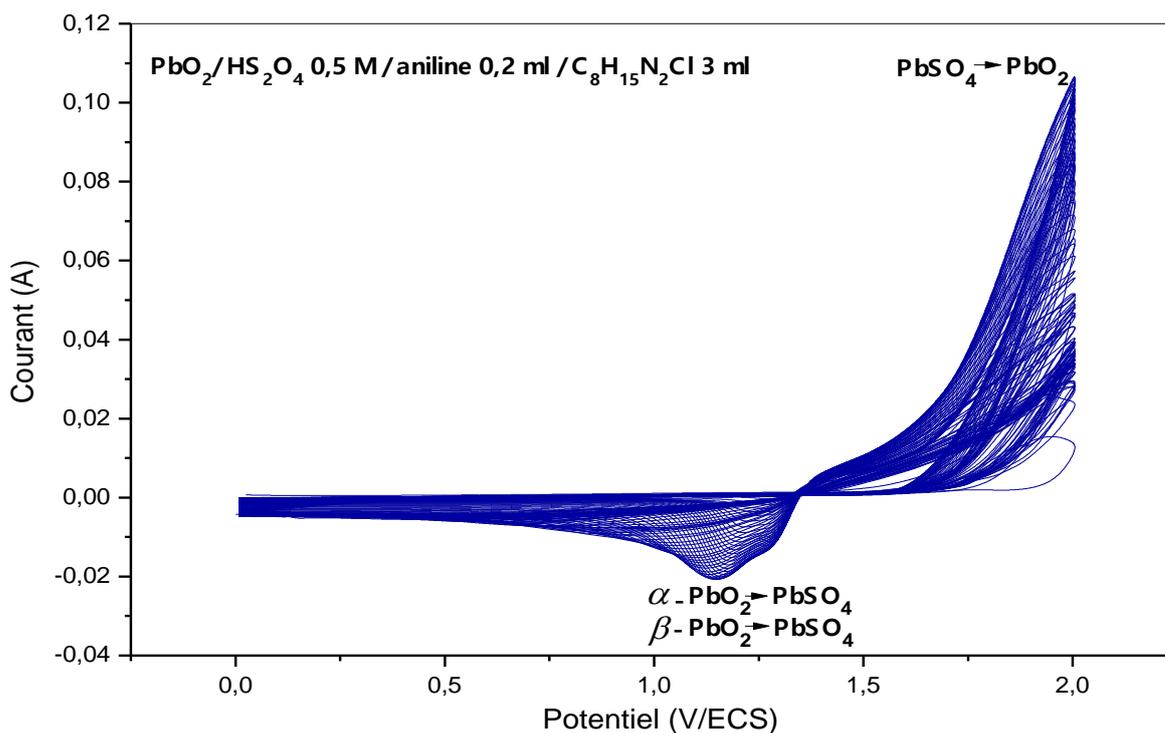


Figure.IV.4. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb/PbO₂ dans 0,5 M H₂SO₄ / 3 % C₈H₁₅N₂Cl / 0.2 ml aniline (15mV/s, 80 cycles)

L'augmentation des courants des pics d'oxydation et de réduction en fonction de nombre de cycle en absence ou en présence de l'aniline et de liquides ioniques des différents systèmes testés (Figure IV.1 IV.4) indique que la polyaniline, PbO₂, et la couche de passivation de PbSO₄ sont formés sur la surface de l'électrode de Pb.

Dans la solution d'acide sulfurique, un pic anodique a été observé. Ce dernier correspond à la transition de PbSO₄ à PbO₂ (figure IV.1), Une augmentation du courant de pic a été noté dès le 1er cycle jusqu'au 80^{ème} cycle. Le même comportement a été observé pour le courant cathodique associé à la réduction des cristaux de PbSO₄ à PbO₂ (figure IV.1), Cette augmentation indique la croissance des cristaux de PbSO₄ sur la surface de l'électrode. La présence d'une quantité importante de PbSO₄ sur la surface de l'électrode conduit à la croissance des cristaux de PbSO₄ qui imite leurs réductions.

En présence de l'aniline en milieu acide, une augmentation de courant associés à ces pics a été observée (figures IV.2), Le même phénomène est observé pour le courant de pic de réduction correspond à la transition de PbSO₄ à α et β -PbO₂ (figures IV.2), Il semble que le prétraitement électrochimique et la présence des monomères d'aniline diminuent la formation de la couche de passivation formée sur la surface de l'électrode et facilite la formation et la croissance de la Polyaniline à l'interface Pb/PbO₂/PANI. Le PANI cette

forme simultanément avec la formation de PbO_2 et la couche de passivation de PbSO_4 . Les pics de Voltamogrammes obtenu après la formation de PANI sont larges, ce phénomène confirme la formation de la polyaniline sur la surface de Pb. Les pics d'oxydo-réduction de PANI sur le Voltamogrammes sont pas clairement visibles. Ce phénomène indique que les pics de PANI ont été masqués par la formation de PbO_2 et la couche de passivation, ils sont des processus compétitifs.

En présence de liquide ionique-1 (LI-1) et l'aniline en milieu H_2SO_4 à 0.5M, une diminuée de courant associés à ces pics a été aussi observée (figures IV.3), Le même phénomène est observé pour le courant de pic de réduction correspond à la transition de PbSO_4 à α et β - PbO_2 (figures : IV.3). La présence de LI-1 défavorise la croissance et les réactions secondaires entre les cristaux de PbSO_4 (formation des cristaux insolubles). La présence de LI-1 facilite considérablement la réduction de PbSO_4 . Par conséquent le cycle charge/décharge augmente et la durée de vie de la batterie augmente.

En présence de l'aniline et liquide ionique-2 (LI-2) en milieu acide, une diminuée de courant anodique associé à ces pics a été observée (figures IV.4), et on observe une augmentation du courant de pic de réduction correspond à la transition de PbSO_4 à α et β - PbO_2 (figures III.4), Il semble que la présence de LI-2 favorise la formation de la polyaniline et la formation de PbSO_4 mais réduit considérablement les cristaux de PbSO_4 . Ce phénomène dû probablement à la formation simultanément de PANI et de la PbO_2 et de PbSO_4 et aussi à la nature de liquide ionique utilisé.

La présence des liquides ioniques (LI-1; LI-2) en milieu acide sulfurique H_2SO_4 à 0.5M en présence de l'aniline défavorise la formation des cristaux de PbSO_4 insoluble non réductrice par conséquent le cycle charge/décharge de la plaque positive augmente qui conduit à l'augmentation de la durée de vie de la plaque positive et la batterie plomb acide. Dans cette dernière, la plaque positive qui limite sa durée de vie. Cette plaque est composée de la grille en plomb et la matière active positive de PbO_2 . La différence entre ces deux matières provoque une différence de potentiel qui conduit à la corrosion et à la dégradation de la plaque positive.

IV .1.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique après cyclage

Dans le cadre de confirmer la présence de la polyaniline sur la surface de l'électrode de Pb/PbO₂ et de contrôler l'influence de la polyaniline et de liquides ioniques sur les pics d'oxydo-réduction de PbO₂, des Voltamogrammes cycliques ont été enregistrés sur l'électrode de Pb dans H₂SO₄ à 0.5 M; H₂SO₄ à 0.5 M / aniline à 0.2 M; H₂SO₄ à 0.5 M / aniline à 0.2 ml / LI-1 à 3 % ; et H₂SO₄ à 0.5 M / aniline à 0.2 ml / LI-2 à 3 % , La figure III.5 représente les voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb dans des différentes solutions , Ces tests permettent de mieux comprendre le fonctionnement électrochimique du métal de la grille en présence de polyaniline et de liquide ionique sur la surface de plomb.

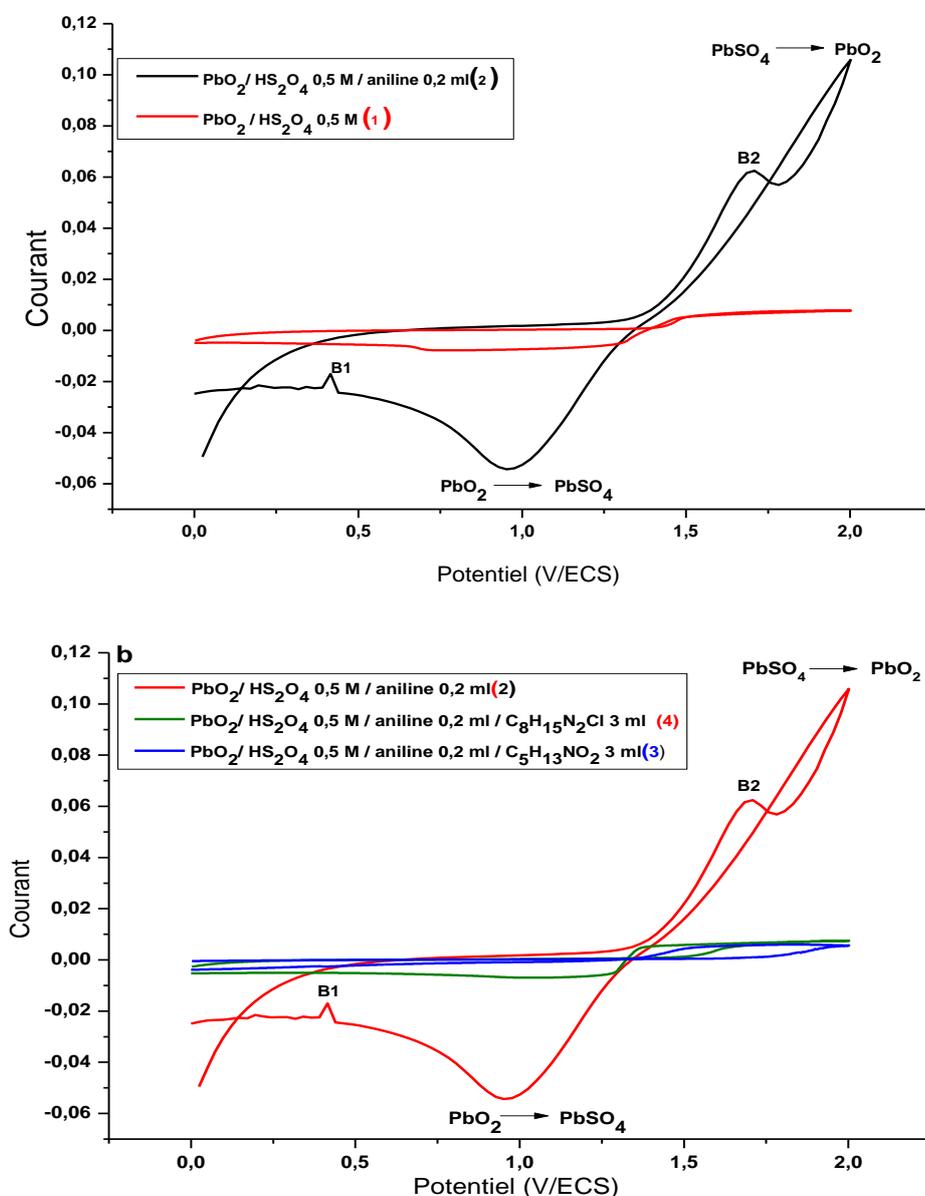


Figure. IV.5. Voltamogrammes cycliques des systèmes Pb/PbO₂; Pb/PbO₂ /PANI; PbO₂ /PANI/ Li-1 et PbO₂ /PANI/ LI-2 et PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M, avec une vitesse de balayage de 15 mV/s.

La figure III.5 montre, la présence des pics d'oxydo-réduction de la polyaniline (pics B1, B2). En présence d'aniline dans la solution H₂SO₄ à 0.5M (Figure IV 5) courbe (2)), Les Voltammogrammes cycliques montrent des larges vagues anodiques qui sont attribués à la conversion redox de différentes formes de la polyaniline et aussi au système redox de PbO₂. En présence de polyaniline et liquide ionique 1 ou 2 successivement (courbe (3,4)), Les Voltammogrammes cycliques montrent une diminution des pics anodiques et cathodiques. La présence des liquides ioniques dans la solution d'acide H₂SO₄ à 0.5M limite considérablement l'intensité des pics d'oxydo-réductions et par conséquent augmente la durée de vie de la batterie. Le processus de formation de la polyaniline et de l'oxyde de plomb est des phénomènes compétitifs.

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des pics d'oxydo-réduction des différents systèmes obtenus.

Tableau.IV.1. Valeurs des courants des pics anodiques et cathodiques des différents systèmes obtenus PbO₂ /PANI; PbO₂ /PANI/ LI-1; et PbO₂ /PANI/ LI-2; et PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M

	Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M	Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M /aniline à 0.2 ml	Pb/PbO ₂ dans H ₂ SO ₄ à 0.5 M / aniline à 0.2 ml /LI-1 à 3%	Pb/PbO ₂ dans H ₂ SO ₄ à 0.5 M / aniline à 0.2 ml / LI-2 à 3%
Ia (A)	7.76. 10 ⁻³	0.10	7.47. 10 ⁻³	6.01. 10 ⁻³
IC (A)	-7.83. 10 ⁻³	-0.05	-6.95. 10 ⁻³	-3.86. 10 ⁻³

Les courants de pics anodiques et cathodiques augmentent en présence de PANI formée sur la surface de Pb, par conséquent la conversion de PbSO₄ à PbO₂ augmente et la croissance des cristaux de PbSO₄ formés sur la surface de l'électrode diminue. Ce phénomène est dû au caractère conducteur de la polyaniline. La présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique affecte considérablement les réactions d'oxydo-réductions de PbSO₄. Le PANI se forme simultanément avec le PbO₂ sur l'électrode de plomb par conséquent le PANI améliore le cycle charge/décharge de ce dernier.

En présence des liquides ioniques l'intensité des pics d'oxydo-réduction de PANI et de PbO₂ augmente, par conséquent la conversion de PbSO₄ à PbO₂ augmente et la croissance des cristaux de PbSO₄ formés sur la surface de l'électrode diminuée.

IV.2. Etude de la corrosion des systèmes Pb/ PbO₂ /PANI/ LI.1 / LI2

IV.2.1. Test de la résistance de polarisation (Rp)

Dans le but d'évaluer la résistance des systèmes Pb/PbO₂ /PANI, Pb/PbO₂ /PANI/ LI-1, Pb/PbO₂ /PANI/ LI-2 obtenus après polymérisation de PANI sur la surface de Pb, nous avons enregistré les paramètres de corrosion à partir de la technique de la résistance de polarisation linéaire. Nous avons effectué une polarisation de + 20 mV/E_{OCP}. Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des branches anodique et cathodique des courbes de polarisations sont regroupés dans le tableau IV.2. La figure IV.6 représente la variation de la résistance de polarisation des différents systèmes testés.

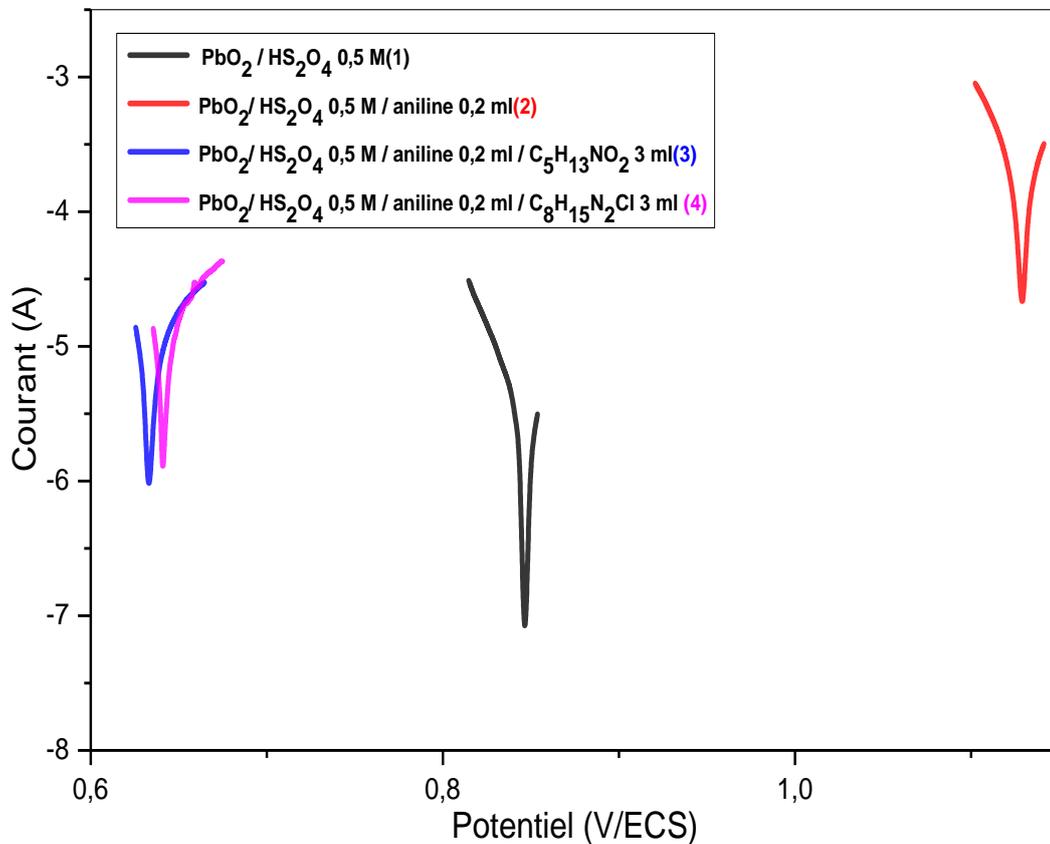


Figure .IV.6. Courbes de la résistance de polarisation des systèmes PbO₂ /PANI et PbO₂/PANI/ LI-1 et PbO₂ /PANI/ LI-2 et PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 0,16 mV/s

Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation des systèmes Pb/PbO₂ /PANI et Pb/PbO₂/PANI / Li-1 et Pb/PbO₂ /PANI / Li-2 et Pb/PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M.

Système	Paramètres	E _{corr} (V/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	R _p (Ω. cm ²)
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M		0.846	14.81	0.16	2 .10 ³
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M /aniline à 0.2 ml		1.120	405.37	12.10	37.75
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5M / aniline à 0.2 ml / LI-1 (C ₅ H ₁₃ NO ₂) à 3%		0.689	18.58	0.55	502.54
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M/ aniline à 0.2 ml /LI-2 (C ₈ H ₁₅ N ₂ Cl) à 3 %		0.647	11.38	0.33	129.38

La résistance la plus grande et la vitesse la plus faible sont enregistrées pour le système Pb/PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M. Le système de Pb/PbO₂/PANI en milieu H₂SO₄ à 0.5M présente la résistance la plus faible en absence de liquide ionique. Ce système présente une augmentation significative de la densité du courant suite au dépôt de la polyaniline, cette diminution est due au caractère conducteur de la polyaniline. La conductivité de l'électrode augmente et le cycle charge/décharge augmente. On note un déplacement de potentiel vers des valeurs anodiques par rapport au blanc, la polyaniline protège le métal anodiquement.

Les courbes enregistrées sur les systèmes PbO₂/PANI/LI-1 et PbO₂ /PANI/LI-2 sont décalées vers des potentiels négatifs et présente une diminution de la résistance de l'électrode par rapport au système Pb/PbO₂/PANI en milieu H₂SO₄ à 0.5M. En présence des liquides ioniques la protection des électrodes est faible par rapport au blanc, cette diminution de la résistance améliore le cycle charge /décharge des électrodes.

La synthèse de la polyaniline directement sur la surface de plomb en présence des liquides ioniques influe directement sur la qualité et la croissance des cristaux de PbSO₄. La diminution de la résistance des systèmes testés en présence de PANI montre clairement que la réaction entre les cristaux de PbSO₄ est très limitée. Ce phénomène favorise la réaction de réduction de PbSO₄ vers le PbO₂.

La méthode de la résistance de polarisation reste une méthode limite dans l'étude de comportement électrochimique des métaux revêtus, pour cette raison nous avons testé les systèmes obtenus par une deuxième méthode qui est le test de Tafel.

IV.2.2. Test de Tafel

L'efficacité protectrice de la polyaniline déposé sur le métal du collecteur de Pb a été étudié aussi par des mesures potentiodynamique (Test de Tafel) dans H_2SO_4 à 0.5 M. Après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage de potentiel linéaire a été effectué pour chaque électrode entre ± 300 mV/OCP avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La figure IV.7 présente les courbes de Tafel enregistrées sur les systèmes Pb/PbO₂/PANI et de Pb/PbO₂ en absence et en présence des liquides ioniques.

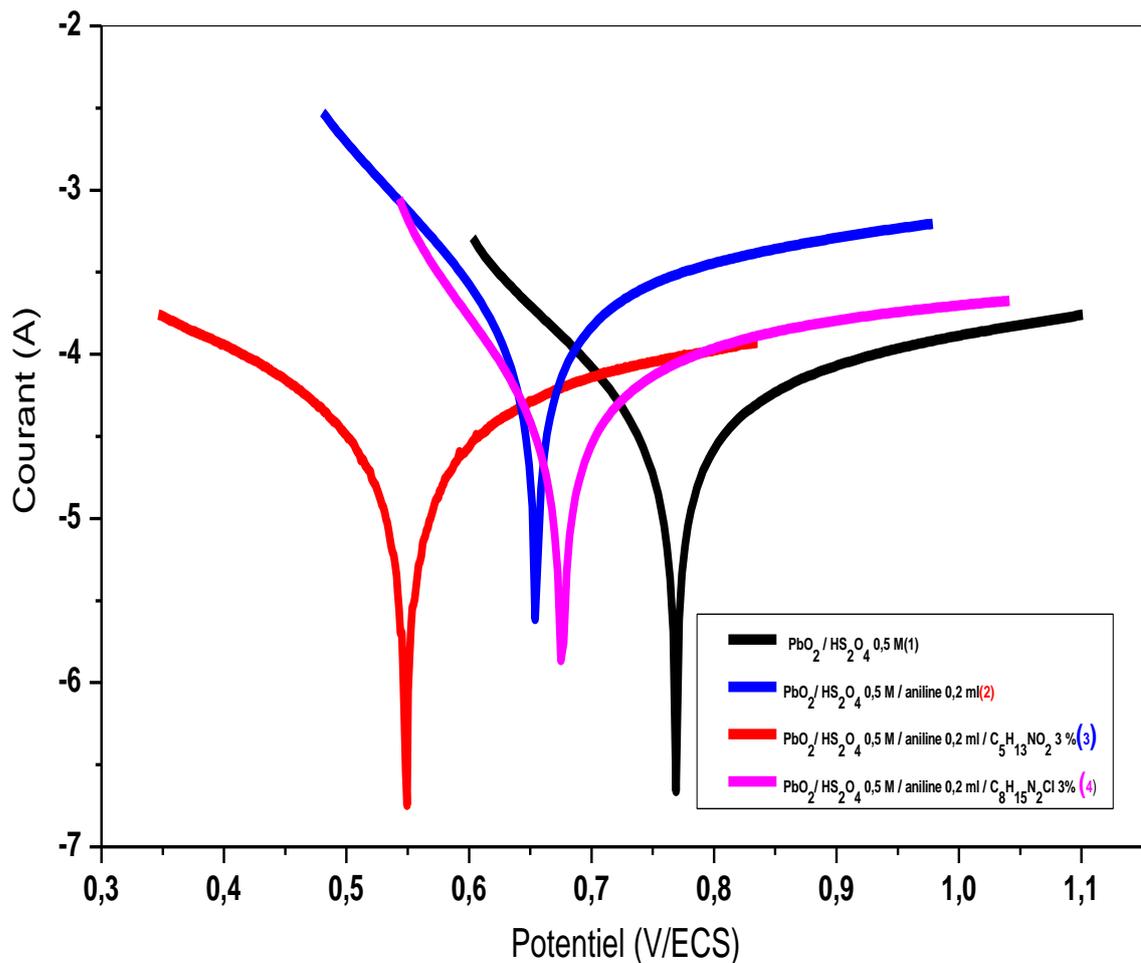


Figure. IV.7. Courbes de Tafel des systèmes PbO₂/PANI ; PbO₂/PANI/ LI-1 ; et PbO₂/PANI/ LI-2 ; et PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 1 mV/s.

La figure IV.7 montrent que les courbes enregistrées sur les systèmes Pb/PANI en absence et en présence des liquides ioniques sont décalée vers des potentiels négatifs et présentent une augmentation significative de la densité du courant suite au dépôt de la polyaniline sur la surface de PbO₂. A partir de ces courbes divers paramètres électrochimiques ont été obtenus (tableau IV.3)

Tableau .IV.3. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des systèmes PbO₂/PANI ; PbO₂/PANI/ LI-1; PbO₂/PANI/ LI-2 ; et PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 1 mV/s

Paramètres Système	E _{corr} (V/ECS)	β _a mV/dec	β _c mV/dec	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	R _p (Ω. cm ²)
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M	0.768	216.62	738.72	56.03	1.67	1000.08
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M /aniline à 0.2 ml	0.654	177.73	592.93	188.50	5.62	262.54
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5M / aniline à 0.2 ml / LI-1 (C ₅ H ₁₃ NO ₂) à 3%	0.675	139.41	405.93	49.07	1.46	765.37
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M/ aniline à 0.2 ml /LI-2 (C ₈ H ₁₅ N ₂ Cl) à 3 %	0.488	226.11	1098	55.71	1.66	1218

La densité de courant et le potentiel de corrosion ont été obtenus par extrapolation de droites de Tafel cathodique et anodique. Après polymérisation de la polyaniline en absence et en présence de liquides ioniques la densité de courant augmente et le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus cathodiques. Le polissage électrochimique de l'électrode de Pb améliore considérablement les propriétés anticorrosion de ce métal, cela est dû à une diminution des sites de défauts de corrosion sur la surface métallique.

On constate aussi que la valeur de la pente de Tafel β_a diminué après polymérisation. La valeur de la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la valeur de la densité du courant. Une valeur de R_p très bas traduit un taux plus faible de la réaction d'oxydation.

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.3. Nous pouvons conclure que :

En absence de PANI l'électrode de plomb présente un potentiel de corrosion plus cathodique, une densité de courant de corrosion plus faible et une résistance de polarisation très grande qui traduit une diminution de la vitesse de corrosion du plomb en milieu acide sulfurique. Cette augmentation de la résistance est liée à la formation et à la croissance des cristaux de $PbSO_4$. Le produit de $PbSO_4$ formé après plusieurs cycles est faiblement soluble puisque les cristaux de $PbSO_4$ entrent en réaction avec eux qui conduit à la formation des cristaux de $PbSO_4$ un peu soluble et aussi sont difficilement réductibles. Le film de $PbSO_4$ formé sur la surface de plomb est semi-conducteur protège le métal de plomb mais limite la durée de vie des électrodes de plomb et réduit la durée de vie de la batterie plomb-acide.

En présence de PANI sur la surface de plomb qui se forme simultanément avec le PbO_2 pendant le cyclage, la résistance de polarisation diminue et le courant et la vitesse de corrosion augmentent, cette augmentation est liée à la présence de PANI sur la surface de plomb.

En présence des liquides ioniques, on remarque (tableau IV.3) une augmentation de la résistance de polarisation et une augmentation de courant et de la vitesse de corrosion par rapport au système $Pb/PbO_2/PANI$. La présence des liquides ioniques dans la solution H_2SO_4 à 0.5M favorise le dépôt de la polyaniline qui conduit à l'augmentation de la protection de l'électrode de plomb.

La présence des liquides ioniques dans la solution de H_2SO_4 à 0.5M influe sur le film de PANI et le PbO_2 formé sur la surface de l'électrode du travail. La couche formée de PbO_2 et PANI nécessite une analyse par microscopie électronique à balayage pour voir la morphologie des cristaux formées sur la surface de l'électrode de plomb.

IV .3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans les mêmes conditions décrites précédemment, des tests en SIE ont été effectués. Ces tests ont été réalisés après les tests de la voltammétrie cyclique de longue durée sur les électrodes de Pb/PbO_2 et $Pb/PbO_2/PANI$ élaborées en absence et en présence des liquides ioniques. Les mesures de SIE ont été réalisées dans un intervalle de fréquences comprises entre 10^5 Hz et 10^{-2} Hz autour du potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de 10 mV. Les figures IV.8 IV.13 représentent les diagrammes de Nyquist obtenus en absence et en présence de PANI sur la surface de Pb en milieu H_2SO_4 à 0,5M.

Les paramètres électrochimiques obtenus par la méthode de SIE sont regroupés dans les tableaux IV.4. Et IV.5.

Dans le milieu H_2SO_4 le diagramme de Nyquist de l'électrode de PbO_2/Pb montre la présence d'une boucle capacitive aplatie à hautes fréquences (figures .IV.8), l'aplatissement de la boucle est lié à la formation de film des oxydes de plomb (PbO , PbO_2) et de $PbSO_4$ sur la surface de l'électrode de plomb. Pour mieux interpréter le diagramme d'impédance nous avons assimilé le spectre de Nyquist aux circuits électriques équivalents (figure IV.9).

Le circuit équivalent du système Pb/PbO_2 en milieu H_2SO_4 à 0.5M est composé d'une résistance d'électrolyte en série avec une résistance de polarisation en parallèle avec une CPE. Le système présente une résistance de $803.32 \Omega \cdot cm^2$ et un coefficient d'aplatissement de 0.73 (tableau IV.4).

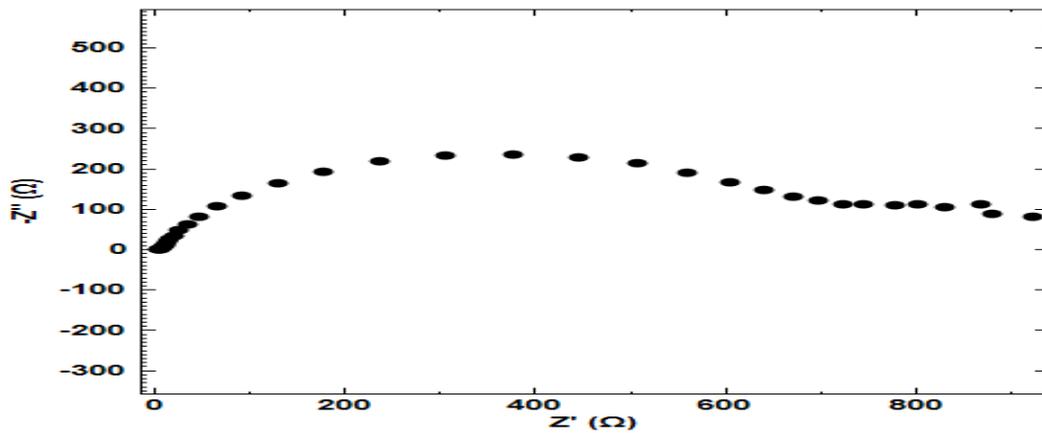


Figure .IV.8.Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO_2 en milieu H_2SO_4 à 0.5M, après 80 cycles.

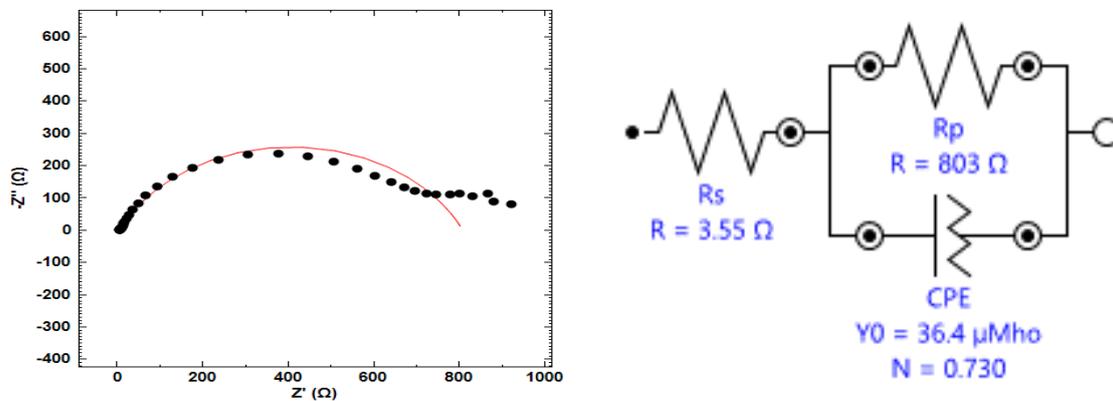


Figure .IV.9.Circuit électrique équivalent du système Pb/PbO_2 en milieu H_2SO_4 à 0.5M, après 80 cycles.

Pour le système Pb/PbO₂/PANI en milieu H₂SO₄ 0.5M, le diagramme d'impédance présente deux boucles, une boucle à haute fréquence caractéristique du film de PANI et la couche de PbO₂ formé sur la surface de plomb et une deuxième boucle à base fréquence caractéristique aux phénomènes de corrosion à l'interface métal/H₂SO₄ à 0.5M.

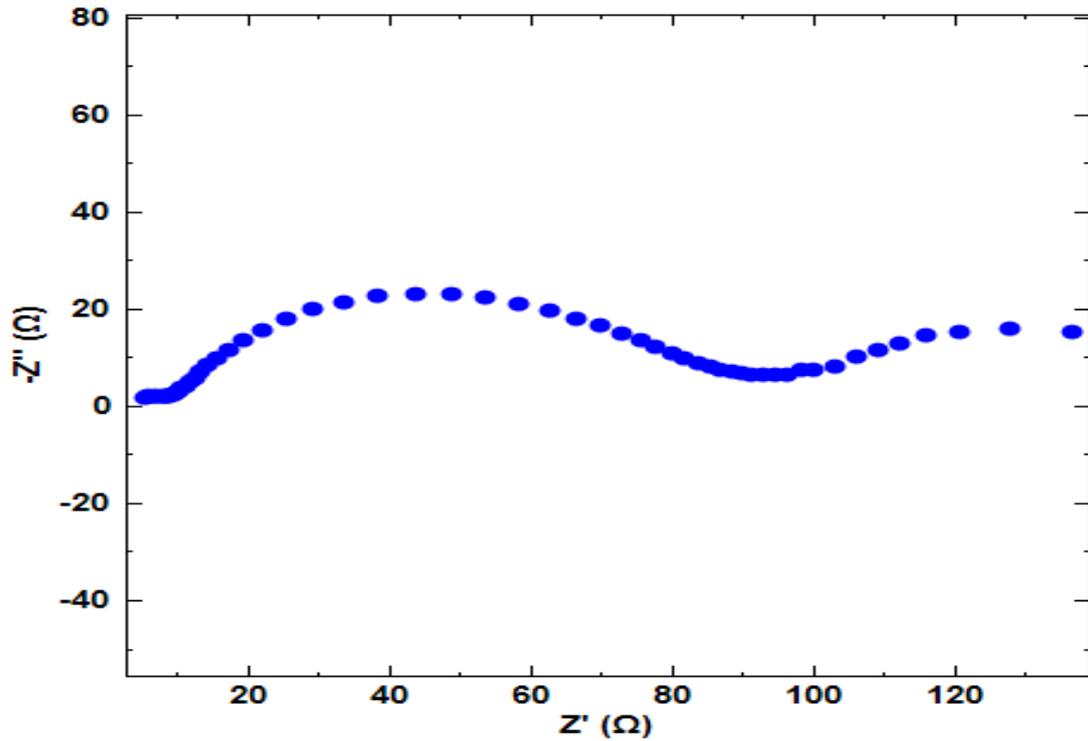


Figure IV.10. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO₂/PANI en milieu H₂SO₄ à 0.5M, après 80 cycles

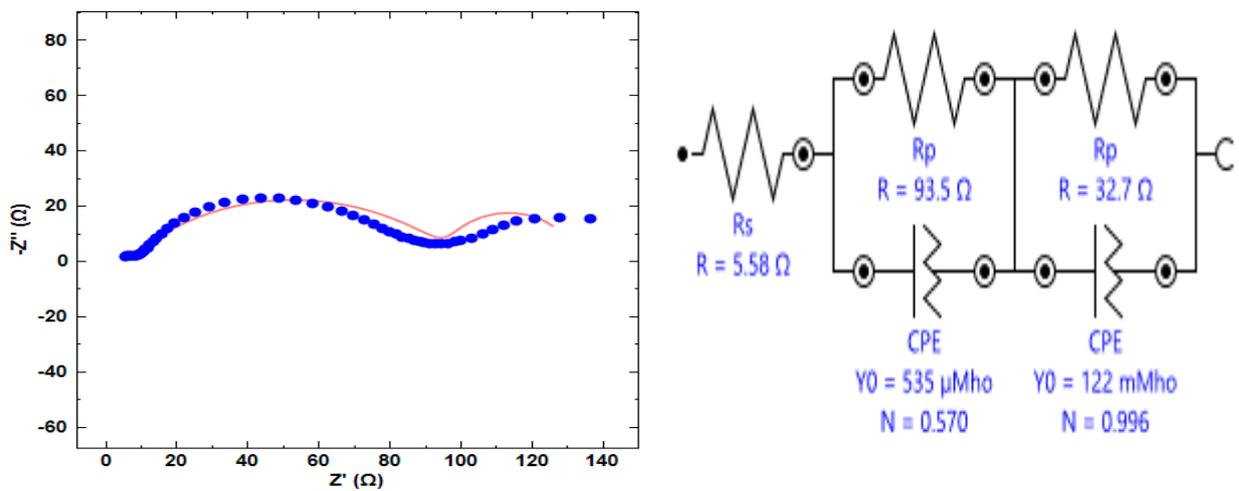


Figure IV.11. Circuit électrique équivalent du système Pb/PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M, après 80 cycles.

Le circuit électrique équivalent du système Pb/PbO₂/PANI en absence des liquides ioniques est composé de deux blocs : le 1^{er} est la résistance de l'électrolyte en série avec la résistance de polarisation qui est en parallèle avec un CPE-1. Le deuxième bloc il est en série avec le 1^{er} bloc qui est composé d'une Rp en parallèle avec un CPE-2.

Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des systèmes PbO₂/PANI.

Paramètres	Re (Ω)		Rp (Ω.cm ²)		CPE (F)		N	
	Valeur	Erreur %	Valeur	Erreur %	Valeur	Erreur %	Valeur	Erreur %
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M	3.54	6.05	803.32	2.51	3.64. 10 ⁻⁵	7.91	0.73	1.25
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M /aniline à 0.2 ml	5.58	5.45	93.53	4.76	5.35. 10 ⁻⁴	10.28	0.57	3.68

En présence de PANI, la résistance de l'électrode diminue, ce résultat confirme les résultats obtenus par la méthode de Rp, Tafel et la voltammétrie cyclique. Cette diminution de la résistance est liée au caractère conducteur de la polyaniline, la conductivité de la polyaniline améliore la conductivité de l'électrode et par conséquent augmente le cycle charge/décharge de l'électrode qui conduit à améliorer la capacité de la batterie plomb-acide.

Pour les systèmes Pb/PbO₂/PANI/LI-1 et Pb/PbO₂/PANI/LI-2, les diagrammes d'impédances (figures IV.12 et IV.13) présentent deux boucles, mais pour ces systèmes la deuxième boucle est mal définie, pour cette raison nous avons analysé que la première boucle caractéristique au film de PANI et de la couche des oxydes formée sur la surface de plomb. Les paramètres électrochimiques obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5.

Les diagrammes de Nyquist caractéristiques aux systèmes Pb/PbO₂/PANI/LI-1 et Pb/PbO₂/PANI/LI-2 sont des boucles aplatis. L'aplatissement des boucles confirme la présence de film de PANI et de la couche d'oxyde sur la surface du métal de plomb.

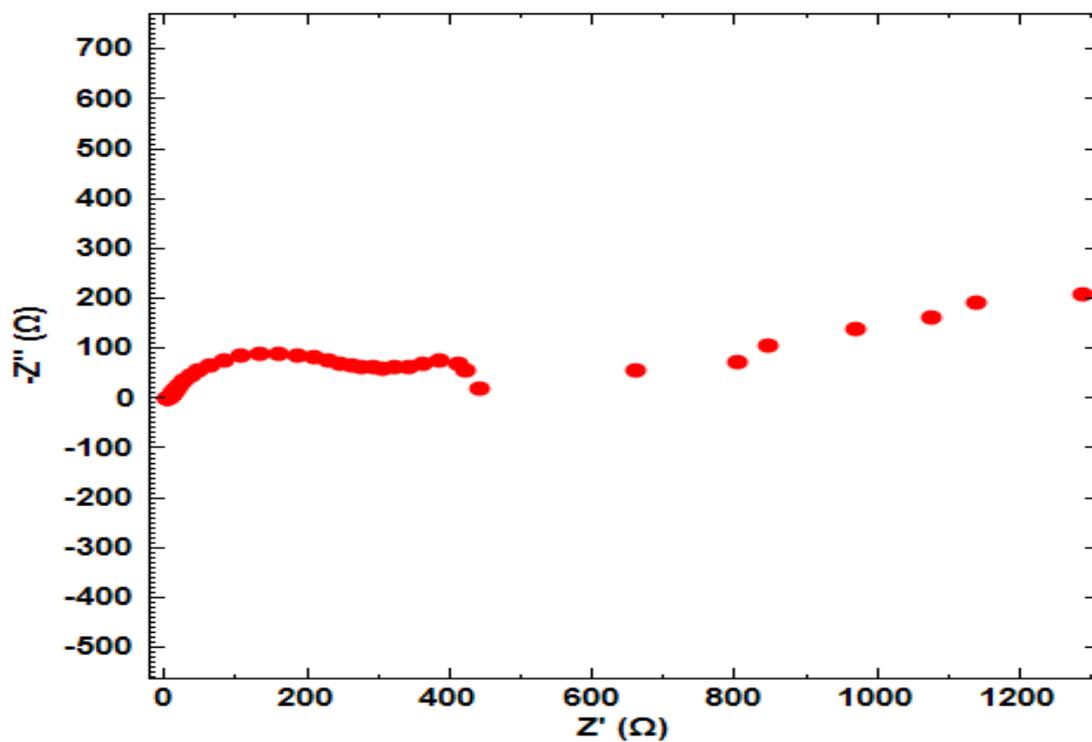


Figure IV.12. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO₂/PANI/LI-1 en milieu H₂SO₄ à 0.5M, après 80 cycles

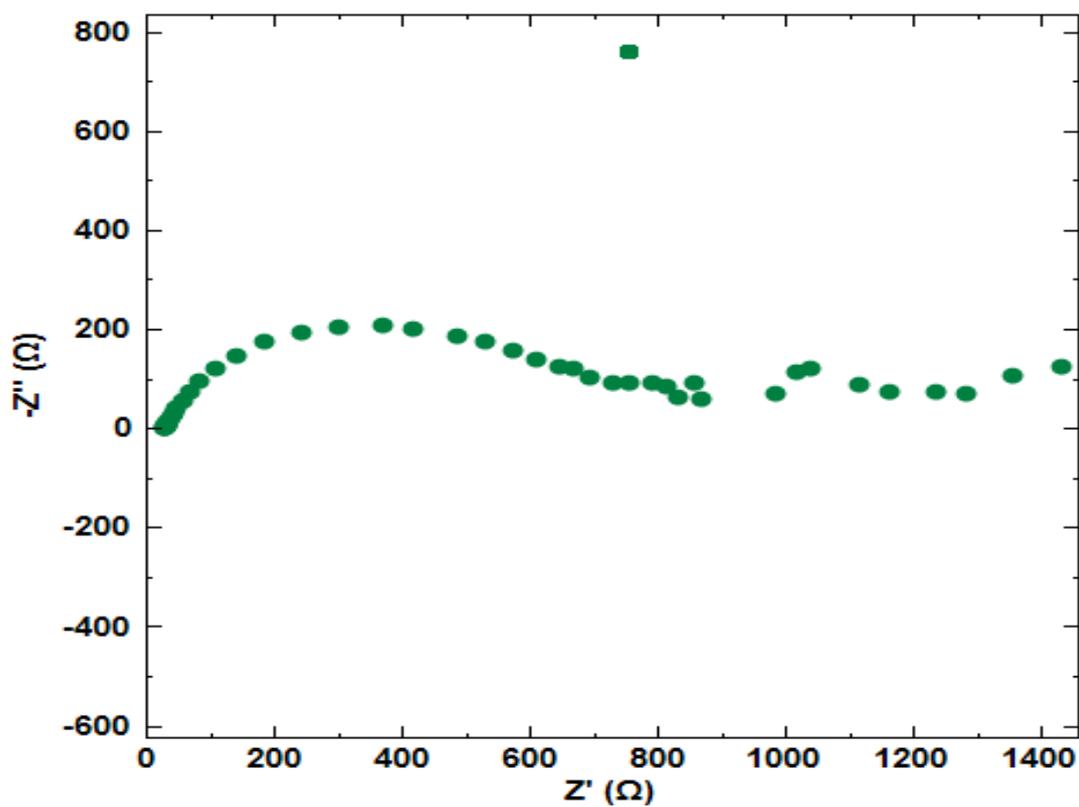


Figure IV.13. Diagrammes d'impédance du système Pb/PbO₂/PANI/LI-2 en milieu H₂SO₄ à 0.5M, après 80 cycles

Tableau IV.5. Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des systèmes PbO₂/PANILLI-1 et PbO₂/PANILLI-2.

Paramètres	Re (Ω)		Rp (Ω)		CPE (F)		N	
	Valeur	Erreur %	Valeur	Erreur %	Valeur	Err %	Valeur	Erreur %
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5M / aniline 0.2 ml / LI-1 (C ₅ H ₁₃ NO ₂) à 3%	2.24	29.12	472.19	8.62	1.81. 10 ⁻⁴	24.04	0.59	4.79
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ à 0.5 M/ aniline à 0.2 ml /LI-2 (C ₈ H ₁₅ N ₂ Cl) à 3 %	22.14	7.62	893.51	4.18	4.89. 10 ⁻⁵	17.89	0.66	3.53

D'après les paramètres électrochimiques obtenus pour les systèmes Pb/PbO₂/PANI/LI-1 et PbO₂/PANILLI-2, la présence de PANI sur la surface de PbO₂ en milieu H₂SO₄ à 0.5M assure une efficacité protectrice de collecteur de courant et aussi augmente considérablement le cycle charge/décharge de PbO₂ et par conséquent de batterie. Cette protection réduit considérablement la dégradation de collecteurs qui sont les supports des matières actives positives et négatives dans la technologie plomb-acide. En présence de PANI polymérisé sur la surface de Pb les plaques positives restent protégées devant le potentiel d'oxydation positive au cours de l'étape de formation des plaques et aussi devant la différence de potentiel qui existe entre la matière active (PbO₂) positive et le métal du collecteur (Pb).

Conclusion et perspectives

A travers les résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques, il a été possible de dégager, d'une part, l'influence de la polyaniline et de liquides ioniques sur le comportement électrochimique des plaques positives de la batterie au plomb-acide et d'autre part, de mettre en évidence le rôle de la polyaniline comme polymère conducteur et inhibiteur de corrosion dans l'amélioration des performances de l'accumulateur plomb-acide.

Les tests électrochimiques montrent que la polyaniline permet de passiver la surface métallique de PbO_2 exposée à l'électrolyte bien que ce polymère reste conducteur.

Ces travaux ont mené à l'obtention d'une matière active positive PbO_2 synthétisée par électrodéposition avec des performances électriques améliorées en milieu H_2SO_4 à 0.5M.

Les résultats électrochimiques sont détaillés afin de comprendre la formation, l'organisation, les propriétés électrochimiques et le mode de fonctionnement de la couche active de PbO_2 formée simultanément avec la couche de polyaniline. Les méthodes électrochimiques restent à compléter par d'autres méthodes de caractérisations IR ; MEB.....etc. Afin de caractériser la couche de PbO_2 et de PANI.

Une meilleure protection de plomb en milieu acide est obtenue en présence de PANI et des liquides ioniques.

La présence de PANI et des liquides ioniques dans la solution H_2SO_4 à 0.5M affecte considérablement les réactions d'oxydo-réductions de PbSO_4 . Ces produits empêchent la croissance des cristaux de PbSO_4 de s'accumuler sur la surface de la matière active de PbO_2 .

En présence de la polyaniline et de liquides ioniques les performances électriques de la batterie et du collecteur du courant sont améliorées. D'où la possibilité de tester industriellement la technologie plomb-acide.

En perspectives

- Tester d'autres liquides ioniques dans la solution acide H_2SO_4 avec une concentration réelle utilisée dans la batterie plomb-acide.
- Caractériser la couche de PANI et de PbO_2 formée sur la surface du métal de plomb par des techniques convenables afin de compléter les tests électrochimiques.

Référence

- [1] Linden. D. & Reddy, Thomas B. "Handbook of Batteries". 3rd Edition. McGraw-Hill, PP 1200
- [2] A. Dekkiche, "Modèle de batterie générique et estimation de l'état de charge." Mémoire de Maîtrise, Génie de la production automatisée, Ecole de Technologie Supérieure, Université du Québec, Canada, (2008) PP 19-25
- [3] DARCHEN, André. "Potentiels standards d'oxydoréduction-Déterminations et applications." Article de référence, Techniques de l'Ingénieur: Documentation scientifique. (2011), PP.1
- [4] Jean-Loup PRENSIER – Cédric LUSSEAU. "Annexe : Principe de fonctionnement et constituants d'une batterie Les vélos à assistance électrique au pédalage." ENS CACHAN. Edité le (2004), PP.2.3
- [5] BOUTTE, Aïssa. "Identification des paramètres internes d'une batterie Pour des applications photovoltaïques." THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES, PHd diss, Département d'électronique, Université of sciences and technologie in Oran, (2015), PP.23-36
- [6] Larminie, .T. & Lowry, L. "Electric Vehicle Technology Explained", Jolin 'Wiley & Sons Inc, (2003) PP 314.
- [7] PEUTOT, Christian. "Chargeurs de batteries." Techniques de l'ingénieur". Electronique 3, no. E3994 (2001): PP 1-17.
- [8.] Miller, J. "Propulsion Systems for Hybrid Vehicles", Peter Peregrinus Lt (2003). PP 450.
- [9] E. Razelli, "Prospects for lead-acid batteries in the new millenium", Journal of Power Sources, 116 (2003) PP.2-3
- [10] Muneret, X., and P. Lenain. "Evolution des batteries plomb acide de technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain." Accumulateurs électrochimiques batteries (Paris, 30-31 octobre 2000).PP 2000.
- [11] KUBIS, Ray. "Market for lead (Pb) bateries in Europe–current situation and prospects". Journal of Power Sources, (2003), vol.116, no (1-2), PP 287.
- [12] D. Bemdt, "Valve-regulated lead-acid batteries", Journal of Power Sources, 100 (2001) PP. 29-46
- [13] Caillon, Georges. «Portable rechargeable batteries; Accumulateurs portables." Techniques de l'ingénieur. Electronique (2001).vol 2 PP.140
- [14] N. Achaïbou, " Introduction à l'Etude du Système de Stockage dans un Système Photovoltaïque " Centre de Développement des Energies Renouvelables : Valorisation (1999) PP 1-6

- [15] Kurzweil, "Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery--The genesis of the first practical rechargeable battery", *J. Power Sources*, 2010, 195(14), PP. 4424-4434.
- [16] M. Jacquier, "Accumulateurs", SAFE, Techniques de l'Ingenieur, D 940
- [17] G. Dillenseger, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours", thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2004, PP. 195.3-15
- [18] SAADALLAH, Nadia. "Etude du mécanisme de réduction de PbO₂: application de l'électrode à micro-cavité ". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif, 2018, PP.8-17
- [19] N.E. Bagshaw, "Lead alloys: past, present and future", *Journal of Power Sources*, vol 53 (1995) PP. 25-30
- [20] R.D. Prengaman, "Lead-acid technology: a look to possible future achievements", *Journal of Power Sources*, 78 (1999) PP. 123-129
- [21] M. Perrin, "Contribution à l'amélioration des batteries au plomb fermées pour Implication au véhicule électrique", These de doctoral (2001), Université de Nancy 1 - France
- [22] M.J. Weighall, "Battery separator design requirements and technology improvements for the modern lead-acid battery", *Journal of Power Sources*, vol 53 (1995) PP. 273-282
- [23] M. Sakai, Y. Kondo, S. Minoura, T. Sakamoto et T. Hirasawa, "a new lead alloy current-collector manufactured by a powder rolling process and its corrosion behavior under lead-acid battery conditions", *J. power sources*, 2008, vol. 185, no 1, PP. 559-565.
- [24] K. Ellis, A. Hill, J. Hill, A. Loyns ET T. Partington, "the performance of ebonex(r) electrodes in bipolar lead-acid batteries", *J. power sources*, 2004, vol. 136, no 2, PP. 366-371.
- [25] N.E. Bagshaw, "Lead alloys: past, present and future", *Journal of Power Sources*, 53 (1995) PP. 25-30
- [26] D. Devilliers, M. T. Dinhthi, E. Mahé, V. Dauriac ET N. Lequeux, "electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide", *J. electroanal.chem.*, 2004. vol. 573, no 2, PP. 227-239.
- [27] Seo ET Yong-Jin, "a study on the correlation between electrochemical corrosion and chemical mechanical polishing performance of w and its film", *microelectron. Eng.*, 84(12), 2007, PP. 2769-2774
- [28] D. Pavlov, I. Pashmakova, "Influence of the size of PbSO₄ crystals on their solubility and the significance of this process in the lead-acid battery", *Journal of Applied Electrochemistry* Vol-17 (1987) .PP1075-1082.
- [29] F. Mattera, D. Bench trite, D. Desmettre, J.-L. Martin, E. Potteau, "Irreversible sulphation in photovoltaic batteries", *Journal of Power Sources* Vol-116 (2003) .PP 248-256.

- [30] D.U. Sauer, "Modelling of local conditions in flooded lead/acid batteries in photovoltaic systems", *Journal of Power Sources* Vol-64 (1997). PP181-187.
- [31] F. Mattera, D. Desmettre, J.-L. Martin, P. Malbranche, "Characterisation of photovoltaic batteries using radio element detection: the influence and consequences of the electrolyte stratification", *Journal of Power Sources* Vol-113 (2003) .PP 400-407.
- [32] DELAILLE, Arnaud. "Développement de méthodes d'évaluation de l'état de charge et de l'état de santé des batteries utilisées dans les systèmes photovoltaïques ". Thèse de doctorat. Université Paris VI. 2006. PP 50.51.52
- [33] D. Pavlov, "Effect of corrosion layer on phenomena that cause premature capacity loss in lead/acid batteries", *Journal of Power Sources* Vol-48 (1994) p. 179-193.
- [34] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, "The aggregate-of-spheres ('kugelhauffen') model of the PbO₂/PbSO₄ electrode", *Journal of Power Sources* Vol-30 (1990) p. 209-226.
- [35] D. Pavlov, E. Bashtavelova, "Structural properties of the PbO₂ active mass determining its capacity and the "breathing
- [36] E. Meissner, "How to understand the reversible capacity decay of the lead dioxide electrode", *Journal of Power Sources* Vol-78 (1999) .PP 99-114.
- [37] A. G. Green and A. E. Woodhead, "Aniline-black and allied compounds". Part I, *J. Chem. Soc.*, (1910), PP 2388-2403.
- [38] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. "Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*", Volume 23, Issue 2, (1998), PP 277- 324.
- [39] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang and A. F. Richter, "Polyaniline: a new concept in conducting polymers", *Synthetic Metals*, 18 (1987) PP 285- 290.
- [40] M. C. Bernard, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff et P. Viet Phong, "Protection of Iron Against Corrosion Using a Polyaniline Layer", *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(1), PP B12-B16.
- [41] D.C. Trivedi, "Polyaniline", *Handbook of organic Conductive Molecules and Polymers: Vol.2 Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*.1997, 2, PP504-572.
- [42] KEBICHE, Houria. "Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de Polyaniline et de nano composites de Polyaniline/particules métalliques application à la détection d'ammoniac". Thèse de doctorat. UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1. 2018. PP 13
- [43] Syed, A.A. and Dinesan, M.K., Review: "Polyaniline-A novel polymeric material.Talanta", 1991. 38(8): p. 815-837.
- [44] MÉRIAN, Tiphaine. "Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline: application à la détection de gaz, l'ammoniac". Thèse de doctorat. Le Mans. Le Mans.2009 PP 9, 10

- [45]. Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., "Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode". *J. Am. Chem. Soc.*, 1962. 84(19): PP 3618-3622.
- [46]. Huang, Z., et al., "Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. *Langmuir*", 1997. 13(24): PP 6480-6484.
- [47]. Guan, F., et al., "Fabrication of patterned Polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry". *Applied Surface Science*, 2004. 230(1-4): PP 131-137.
- [48] PRON, Adam et RANNOU, Patrice. "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors". *Progress in polymer science*, 2002, vol. 27, no 1, PP. 135-190.
- [49] KANG, E. T., NEOH, K. G., ET TAN, K. L. " Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states". *Progress in polymer science*, 1998, vol. 23, no 2, PP. 277-324.
- [50] F. Arnaud, "Mesure de bruit en 1/f sur des composites Polyaniline / poly méthacrylate de Méthyle", Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (juillet 2003).
- [51] J. Planes, " Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Habilitation universitaire", Université Joseph Fourier, Grenoble I, (Octobre 2000).
- [52] STEJSKAL, Jaroslav ET SAPURINA, Irina. "Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report) ". *Pure and Applied Chemistry*, 2005, vol. 77, no 5, PP. 815-826.
- [53] BOHLI, Nadra. "Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique". Thèse de doctorat. Bordeaux 1.2009 PP.16
- [54] Zotti, G., Cattarin, S., and Comisso, N., " Cyclic potential sweep electro polymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism". *Journal of Electro analytical Chemistry*, 1988. 239(1-2): PP. 387-396.
- [55] Wei, Y., et al., "Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives". *J. Phys. Chem.*, 1990. 94(19): PP. 7716-7721.
- [56] B. Wessling, "Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals", *Synth. Met.*, 1997, 85(1-3), PP. 1313-1318.
- [57] P. J. Kinlen, V. Menon ET Y. I. Ding, "Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique", *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(10), PP. 3690 – 3695
- [58] P. J. Kinlen, D. C. Silverman et C. R. Jeffreys, "Corrosion protection using Polyaniline coating formulations", *Synth. Met.*, 1997, 85(1-3), PP. 1327-1332.

- [59] D.W. DeBerry, "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electro active Coating", *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, PP. 1022-1026.
- [60] D. Tallman, G. Spinks, A. Dominis et G. Wallace, "Electroactive conducting polymers for corrosion control", *J. Solid State Electrochem.*, 2002, 6(2), PP. 73-84.
- [61] G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace et D. Tallman, "Electroactive conducting polymers for corrosion control", *J. Solid State Electrochem.*, 2002, 6(2), PP. 85-100.
- [62] Aucher, Christophe. "Amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC®". Diss. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2010.
- [63] ROGERS, Robin D. "Reflections on ionic liquids". *Nature*, 2007, vol. 447, no 7147, PP 917-918.
- [64] P. Wasserscheid, T. Welton; "Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim" (2003).
- [65] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids", *Chem. Rev.* 115 (2015) PP 6357–6426.
- [66] D.K. Singh, B. Rathke, J. Kiefer, A. Materny, "Molecular Structure and Interactions in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethane sulfonate", *J. Phys. Chem. A.* 120 (2016) PP 6274–6286.
- [67] J.S. Wilkes, "A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents", *Green Chem.* 4 (2002) PP 73–80.
- [68] H. Zhu, R. Vijayaraghavan, D.R. MacFarlane, "M. Forsyth, Self-assembled structure and dynamics of imidazolium-based protic salts in water solution", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) PP 2691–2696.
- [69] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, "Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices", *Chem. Rev.* 117 (2017) 7190–7239.
- [70] Y.D. Gamburg, G. Zangari, "Theory and Practice of Metal Electrode position", Springer-Verlag New York, (2011).
- [71] J. Chen, B. Xu, G. Ling, "Amorphous Al–Mn coating on NdFeB magnets: Electrode position from AlCl₃–EMIC–MnCl₂ ionic liquid and its corrosion behavior", *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) PP1067–1071.
- [72] A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, "Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride", *Trans. IMF.* 87 (2009) PP 201–207.
- [73] A.P. Abbott, F. Endres, D.R. Macfarlane, "Why Use Ionic Liquids for Electrode position? Electrodepos". *From Ion. Liq.* (2017).

- [74] V.L. Martins, R.M. Torresi, "Ionic liquids in electrochemical energy storage", *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) PP 26–32.
- [75] A. Khan, C.A. Gunawan, C. Zhao, "Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: Fundamentals and Applications in Energy and Sensors", *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) PP 3698–3715.
- [76] V.L. Martins, A.J.R. Rennie, N. Sanchez-Ramirez, R.M. Torresi, P.J. Hall, "Improved Performance of Ionic Liquid Supercapacitors by using Tetracyanoborate Anions", *ChemElectroChem.* 5 (2018) PP 598–604.
- [77] Y. Liu, M. Wang, J. Li, Z. Li, P. He, H. Liu, J. Li, "Highly active horseradish peroxidase immobilized in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquid based sol–gel host materials", *Chem. Commun.* (2005) PP 1778–1780.
- [78] A. Kavanagh, R. Byrne, D. Diamond, A. Radu, "A two-component polymeric optode membrane based on a multifunctional ionic liquid", *Analyst.* 136 (2011) PP 348–353.