

Institut National de la Recherche
Scientifique
Centre Énergie, Matériaux et
Télécommunications
Varenes, Canada.

LGMPA – Laboratoire Génie des
Matériaux et Procédés Associé
Ecole polytechnique de l'université de
Nantes
Nantes, France.

Université du Québec
à Montréal
Département de
chimie
Montréal, Canada.

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR des universités de Nantes et du Québec

Spécialité : Science de l'Énergie et des Matériaux

Présentée par

Christophe AUCHER

Amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC®

Propriétés anticorrosives de la polyaniline appliquées aux batteries plomb-acide.

19 novembre 2010

Membre de la commission d'examen

Pr T. Brousse	Directeur du LGMPA, Université de Nantes, Directeur de thèse.
Pr. D. Guay	INRS, Institut National de la Recherche Scientifique, Co-directeur de thèse.
Pr D. Bélanger	UQAM, Université du Québec à Montréal, Directeur de recherche.
Pr. P. Simon	Institut Carnot CIRIMAT, Université de Toulouse, Président du jury.
Pr. F. Henn	Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier 2, Rapporteur.
Pr. A. Tavares	INRS, Institut National de la Recherche Scientifique, Rapporteur
Dr. C. Deslouis	Directeur de recherche CNRS émérite, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Rapporteur.

À mon papi, Fernand Gabillard,

À mes parents,

À mon frangin, Stéphane,

À ma famille.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier mes trois superviseurs de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et surtout de m'avoir fait confiance pour entreprendre cette aventure : le professeur Daniel Guay de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS, Varennes, QC), le professeur Daniel Bélanger directeur du département de chimie de l'Université du Québec À Montréal (UQAM, Montréal, QC), et le professeur Thierry Brousse directeur du Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA) de l'Université de Nantes.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail de thèse : le professeur Ana Tavares (INRS, Varennes, QC), le professeur Patrice Simon (CIRIMAT, Toulouse), le professeur François Henn (ICG, Montpellier) et le professeur Claude Deslouis (LISE, Paris).

J'ai sincèrement apprécié de travailler avec Daniel B. et Thierry B. dont les personnalités sont bien différentes. Le premier reste toujours serein même si la situation est explosive. Le second monté sur ressort rebondit au son du Rock n'Roll. C'était très agréable d'évoluer avec ces deux personnages malicieux et vraiment stimulant de voir leur l'implication dans tous ce qu'ils peuvent entreprendre. Mais maintenant, je peux confesser qu'à cause de leurs accents prononcés, je ne comprenais pas vraiment ce qu'ils me disaient.

Je souhaite spécialement remercier les amis français rencontrés au Québec : Steven, Julia, Thomas, Mélanie, Ben, Flo, Greg qui est toujours à l'épicentre des histoires les plus improbables, Laure et Maude la canadienne qui à la ouache. Merci à eux pour toute cette bonne énergie au travail et tous ces moments extra-professionnels déraisonnés.

Merci à mes amis pour m'avoir rendu visite à Montréal : Toto, Nico, Reno. Avec une pensée particulière pour Medhi qui nous a quittés beaucoup trop tôt. De Tadoussac à New York en passant par la descente de la rivière noire, nous nous sommes construits de nouvelles histoires bien rigolotes, vivement la suivante.

Évidement, j'ai une petite pensée pour le Mexique car cela fait aussi partie de l'histoire.

Je souhaite également remercier Wassim, Cédric et Laurence avec qui j'ai également passé de bonnes soirées. Puis finalement Pawel que j'ai retrouvé avec quelques années supplémentaires.

Finalement, je souhaite remercier tous ceux avec qui j'étais moins lié. J'ai en particulier beaucoup apprécié la sympathique ambiance du LGMPA.

Je remercie l'INRS, l'UQAM pour le soutien financier indispensable à la réalisation de cette thèse. Ainsi que le LGMPA qui a contribué à l'effort de guerre en subventionnant mes trajets transatlantiques et mon excursion sur la côte d'azur.

REMERCIEMENTS	7
SOMMAIRE	11
SOMMAIRE DES EQUATIONS	17
INTRODUCTION GENERALE	23
CHAPITRE1 GENERALITES.....	29
INTRODUCTION	29
1.1 BATTERIE PLOMB-ACIDE.....	34
1.1.1 HISTORIQUE	34
1.1.2 ARCHITECTURE D'UNE BATTERIE VRLA (VALVE REGULATED LEAD ACID).....	35
1.1.3 FABRICATION DE LA MATIERE ACTIVE	38
1.1.4 FONCTIONNEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA TECHNOLOGIE ACIDE PLOMB.....	39
1.1.4.1 Réactions principales de charge et de décharge de l'accumulateur.....	39
1.1.4.2 Réactions parasites	40
1.1.4.3 Corrosion des grilles	42
1.2 SURPERCONDENSATEUR CARBONE/CARBONE	43
1.2.1 DU CONDENSATEUR AU SUPERCONDENSATEUR : HISTORIQUE ET DEFINITION.....	43
1.2.2 FONCTIONNEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN SUPERCONDENSATEUR SYMETRIQUE CARBONE/CARBONE	46
1.2.3 PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES	47
1.3 SYSTEME ASYMETRIQUE PLOMB CARBONE, OU HYBRIDE PbC®.....	50
1.3.1 HISTORIQUE.....	50
1.3.2 FONCTIONNEMENT ELECTROCHIMIQUE	51
1.3.3 PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES	54
1.4 PROBLEMATIQUE : AMELIORATION DE L'ELECTRODE POSITIVE DU SYSTEME PbC®	55
1.4.1 POSTULATS	55
1.4.1.1 Structure de la matière active : PbO ₂	55
1.4.1.1.1 Modèle gel-cristal.....	55

1.4.1.1.2	Modèle de Kugelhaufen	56
1.4.1.2	Modes de défaillance de l'électrode positive de la batterie.....	56
1.4.1.3	Corrosion du plomb dans H ₂ SO ₄ et organisation de la couche de passivation	56
1.4.2	AMELIORATIONS APORTEES AU COLLECTEUR DE COURANT.....	64
1.4.3	AMELIORATIONS APORTEES A LA MATIERE ACTIVE : LE DIOXYDE DE PLOMB	66
1.4.4	SOLUTIONS PROPOSEES POUR AMELIORER L'ELECTRODE POSITIVE	67

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES 73

2.1	INTRODUCTION.....	73
2.2.	PRODUITS	74
2.2.1	ANILINE	74
2.2.2	RECAPITULATIF DES PRODUITS ET FOURNISSEURS	75
2.3.	ÉCHANTILLON.....	76
2.3.1	PLOMB BRUT	76
2.3.2	PLOMB ELECTROPOLI	78
2.3.3	ÉLECTROLYTES	79
2.4	APPAREILLAGE.....	80
2.4.1	POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT	80
2.3.2	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (SEM).....	81
2.4.3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	83
2.4.4	SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS (XPS)	84
2.4.5.	DIFFRACTIONS DES RAYONS X (XRD)	85
2.4.6	LA PULVERISATION CATHODIQUE.....	87
2.5	PROCEDES ELECTROCHIMIQUES.....	90
2.5.1	CELLULES ELECTROCHIMIQUES	90
2.5.2	PROCEDE DE LA DEPOSITION DE POLYANILINE	90
2.5.3	SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	90
2.5.4	MESURES DE POLARISATION	91
2.5.4.1	Les coefficients de Tafel (β_a et β_c)	93
2.5.4.2	La résistance de polarisation (R_p)	95
2.5.4.3	La porosité (P).....	96
2.5.4.4	L'efficacité inhibitrice (P_i)	97
2.6	CONCLUSION.....	98

INTRODUCTION AU CHAPITRE 3 : LES INHIBITEURS DE CORROSION EN SOLUTION.....101

i3.1 DEFINITION.....	101
i3.2 COMPORTEMENT DES INHIBITEURS EN MILIEU ACIDE	103
i3.3 MECANISMES DE PROTECTION DE LA SURFACE METALLIQUE	105
i3.3.1 RECOUVREMENT PARTIEL DE LA SURFACE.....	105
i3.3.2 MODIFICATION DES CINETIQUES REACTIONNELLES.....	106
i3.3.2.1 Influence sur la réaction cathodique de réduction du proton	106
i3.3.2.2 Influence sur la réaction anodique de dissolution du métal.....	106
i3.4 CONCLUSION.....	107

CHAPITRE 3 : ANILINE, INHIBITEUR DE CORROSION DU PLOMB EN SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE

.....109

RESUME	109
3.1 INTRODUCTION.....	110
3.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERES D'ANILINE	111
3.2.1 MESURES DE POLARISATION	111
3.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	116
3.3 INFLUENCE DU TEMPS D'IMMERSION.....	120
3.4 CARACTERISATION EX-SITU (FTIR ET WDS)	123
3.5 EFFET DE COMMUTATION	125
3.6 CONCLUSION.....	126

INTRODUCTION AU CHAPITRE 4: LA POLYANILINE129

i4.1 LES DIFFERENTES FORMES DE LA POLYANILINE	129
i4.2. SYNTHESE.....	130
i4.3 MECANISME DE CONDUCTION DE LA POLYANILINE	133
i4.3.1 CONDUCTION ELECTRONIQUE ET DOPAGE	133
i4.3.2 DOPAGE DE TYPE N DE LA POLYANILINE (DOPAGE-N).....	133
i4.3.3 DOPAGE POSITIF DE LA POLYANILINE (DOPAGE-P).....	134
i4.3.3.1 Dopage électronique	134
i4.3.3.2 Dopage chimique.....	135
i4.3.3.3 Résumé des réactions de dopage de type p.....	135

14.3.4 MECANISME DE MAINTIEN DE L'ETAT DE PASSIVATION DES METAUX.....	138
14.4 OBJECTIFS	139

CHAPITRE 4 : ELECTRODEPOSITION OF POLYANILINE AND CORROSION-INHIBITING COATING ON LEAD SURFACE

141

ABSTRACT.....	141
4.1 INTRODUCTION.....	142
4.2 EXPERIMENTAL	143
4.2.1 LEAD ELECTRODE PREPARATION	143
4.2.2 POLYANILINE ELECTRODEPOSITION PROCESS.....	144
4.3 RESULTS AND DISCUSSION	145
4.3.1 LEAD ELECTRODE PRE-TREATMENT	145
4.3.1.1 Mechanical polishing versus electropolishing.....	145
4.3.1.2 Electrochemical pre-treatment: passivating layer reduction.....	147
4.3.2 ELECTROPOLYMERIZATION	148
4.3.3 CHARACTERIZATION OF THE PROTECTIVE POLYANILINE-BASED LAYER	152
4.3.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy	152
4.3.3.2 Anti-corrosive properties of polyaniline deposit	157
4.4. CONCLUSION.....	162

INTRODUCTION AU CHAPITRE 5 : GREFFAGE CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES AMINES

PRIMAIRES : R-NH₂

165

15.1 INTRODUCTION	165
15.1.1 L'INTERET DU GREFFAGE	165
15.1.2 PRINCIPE DU PROCEDE DE GREFFAGE	166
15.2 SYNTHSE ET STABILITE	168
15.2.1 LA SYNTHSE DU SEL DE DIAZONIUM	168
15.2.2 STABILITE ET PRODUITS DE DEGRADATION.....	169
15.3 LES METHODES DE GREFFAGE.....	170
15.3.1 LE GREFFAGE CHIMIQUE	170
15.3.1.1 Le greffage spontané	171
15.3.1.2 Le greffage sur matériaux isolants	171
15.3.2 LE GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE SUR MATERIAUX CONDUCTEURS.....	171

i5.3.2.1 Mode potentiodynamique	172
i5.3.2.2 Mode potentiostatique	173
15.4 GREFFAGE A PARTIR DE $2\text{HN}-\text{O}-\text{NH}_2$ ET PROPRIETES EN MILIEU ACIDE.....	174
15.4.1 GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE	174
15.4.2 CARACTERISTIQUES DE LA COUCHE GREFFEE	175
15.5 CONCLUSION.....	181

CHAPITRE 5 : GREFFAGE ET POLYMERISATION SUR PLOMB : $\text{Pb}-\text{O}-\text{NH}-\text{PANI}$

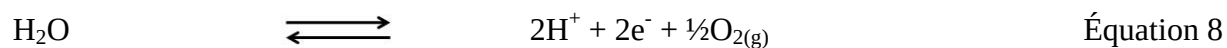
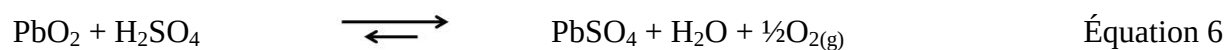
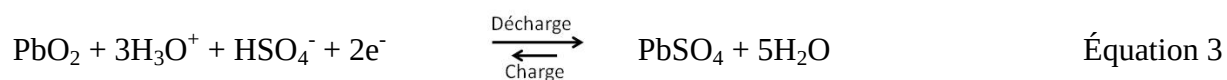
5.1 INTRODUCTION.....	183
5.2 PARTIE EXPERIMENTALE	184
5.2.1 ELECTROPOLISSAGE	185
5.2.2 GREFFAGE CHIMIQUE.....	186
5.2.3 GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE	186
5.2.4 ACTIVATION : PRETRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE	188
5.2.5 ÉLECTRODEPOSITION DE POLYANILINE	188
5.2.6 APPAREILLAGE	188
5.3 RESULTATS ET DISCUSSION.....	190
5.3.1 CARACTERISATION DE L'ÉLECTRODEPOSITION DE PANI	190
5.3.1.1 Méthode 2 : électrodéposition de PANI après greffage chimique.....	190
5.3.1.2 Méthode 3 : électrodéposition de PANI après greffage électrochimique	191
5.3.1.2.1. Premier balayage anodique lors de la polymérisation.....	195
5.3.1.2.2. Polymérisation lors des cycles suivant le premier balayage anodique.....	198
5.3.2 CARACTERISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE.....	198
5.3.2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, (XPS).	201
5.3.2.1.1 Plomb nu après polissage électrochimique	201
5.3.2.1.2 Plomb électropoli après greffage puis polymérisation : $\text{Pb}-\text{O}-\text{NH}-\text{PANI}$	204
5.3.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	208
5.3.3 MESURES DE CORROSION	210
5.3.3.1 Protocole expérimental et analyse des résultats	210
5.3.3.2 Mesures de corrosion des électrodes fraîchement préparées	210
5.3.3.3 Stabilité en cyclage.....	215
5.3.3.4 Mesures de corrosion des électrodes après cyclage.....	222
5.4 DISCUSSION	225
5.5 CONCLUSION.....	228

CHAPITRE 6: PbO_2 MATIERE ACTIVE DE L'ELECTRODE POSITIVE.....	231
6.1 INTRODUCTION.....	231
6.1.1 PROBLEMATIQUE	233
6.1.2 STRATEGIES.....	234
6.2 PREPARATION DES MATERIAUX ACTIFS.....	235
6.2.1 POUDRES INITIALES.....	235
6.2.1.1 Réactifs	237
6.2.1.2 Synthèse du PbO_2 « nano » par voie acétate	237
6.2.1.3 Synthèse hydrothermale du PbO_2 « sphère creuse » par voie nitrate.....	238
6.2.2 RECOUVREMENT PAR LE TiN	246
6.2.2.1 Objectifs	246
6.2.2.2 Caractérisation du PbO_2 nano après pulvérisation cathodique de TiN.....	247
6.3 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	249
6.3.1 PREPARATION DES ELECTRODES	249
6.3.2 RESULTATS ELECTROCHIMIQUES.....	251
6.3.2.1 Voltamporétrie cyclique : Allure générale	251
6.3.2.2 Capacité déduite à partir de la réduction du PbO_2 en PbSO_4	253
6.3.2.3 Décomposition des réactions électrochimiques lors de la décharge de l'électrode.	257
6.3.2.2 Observation après cyclage	262
6.4 CONCLUSION ET DISCUSSION	264
CONCLUSION GENERALE : APPORTS TECHNOLOGIQUES ET PERSPECTIVES.....	269
APPORTS TECHNOLOGIQUES.....	269
PERSPECTIVES.....	272
ANNEXE 1 : REPARTITION DES MASSES DANS UNE BATTERIE PLOMB-ACIDE.....	275
ANNEXE 2 : RESUME DES TESTS DE STABILITE DES ELECTRODES PB, PB-PANI, PB-ONH_2, PB-ONH-PANI.	277
RÉFÉRENCES.....	283

Sommaire des équations

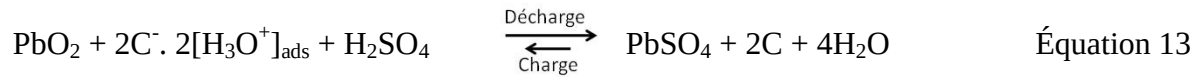
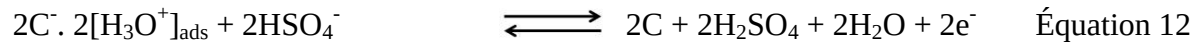
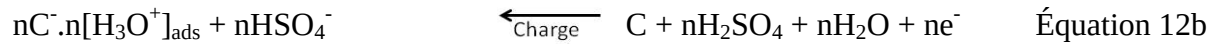
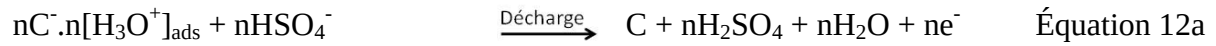
$$U^0 = -\frac{\Delta G_r}{nF} = \frac{393 \times 10^3}{2 \times 96487} = 2,04V \quad \text{Équation 1}$$

$$U = U^0 + 2 \frac{R \times T}{nF} \times \ln \frac{a_s}{a_w} = 2,09V \quad \text{Équation 2}$$



$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad \text{Équation 10}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GCS}} \quad \text{Équation 11}$$



$$E_{\max} = \frac{1}{2}(C \times U_{\max}^2) \quad \text{Équation 14}$$



$$E = \frac{1}{23,07.n} \times (x\Delta F_{\text{Ox}}^0 - x\Delta F_{\text{Red}}^0 - x\Delta F_{H_2O}^0) - \frac{0,0591m}{n} \text{pH} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^x}{a_{\text{Red}}^x} \quad \text{Équation 16}$$

$$Z_M(\mu\text{m}) \approx 0,033 \times \frac{E_0^{1,7}}{\rho} \times \frac{A}{Z} \quad \text{Équation 17}$$

$$D = \log \frac{1}{T} = k \cdot C \cdot e \quad \text{Équation 18}$$

$$E_L = h\nu - E_c - E_w \quad \text{Équation 19}$$

$$Tx = F \cdot (I/A) \text{ (en nm/s)} \quad \text{Équation 20}$$

$$Tx = 0,096 \text{ nm/s} \approx 0,1 \text{ nm/s}$$

$$AB + CB = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Équation 21a}$$

$$AB + CB = n\lambda \quad \text{Équation 21b}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Équation 21c}$$

$$\eta_a = \Delta E = |E_0 - E_a| = \beta_a \times \ln \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad \text{Équation 22}$$

$$\eta_c = \Delta E = |E_0 - E_c| = -\beta_c \times \ln \left(\frac{i_c}{i_0} \right) \quad \text{Équation 23}$$

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{2,303}{\beta} \times E\right) \quad \text{Équation 24}$$

$$i = A \cdot i_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right] \right\} \quad \text{Équation 25}$$

$$i = i_0 \times \exp\left[\frac{(1-\alpha_c)n.F}{R.T} \eta_a\right] \quad \text{Équation 26}$$

$$i = i_0 \times \exp\left[\frac{\alpha_c.n.F}{R.T} \eta_c\right] \quad \text{Équation 27}$$

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{2,303}{\beta_a} \times E\right) = i_0 \times \exp\left[\frac{(1-\alpha_c)n.F}{R.T} \eta_a\right] \quad \text{Équation 28}$$

$$\beta_a = \frac{2,303 R.T}{(1-\alpha_c).n.F} = \frac{0,059}{(1-\alpha_c).n} \quad \text{Équation 29}$$

$$R_t(\Omega) = \frac{\partial E}{\partial i} \quad \text{Équation 30}$$

$$R_p(\Omega) = \left(\frac{dE}{di}\right)_{\text{stationnaire}} = \frac{\Delta E}{\Delta i_a} + \frac{\Delta E}{\Delta i_c} \quad \text{Équation 31}$$

$$Rp(\Omega.cm^2) = \frac{\beta_a \cdot |\beta_a|}{2,303 \times j_0 \times (\beta_a + |\beta_c|)} \quad \text{Équation 32}$$

$$P(\%) = \frac{S_a}{S_c} \times 100 = \frac{S_a}{S_{Tot} - S_a} \times 100 \quad \text{Équation 33}$$

$$i_g(A) = j_{EM}^A \times S_a \quad \text{Équation 34}$$

$$i_g(A) = j_{corr}^0 \times S_a \quad \text{Équation 35}$$

$$P_i = \frac{1/R_{ps} \times 1/R_p}{1/R_{ps}} \quad \text{Équation 36}$$

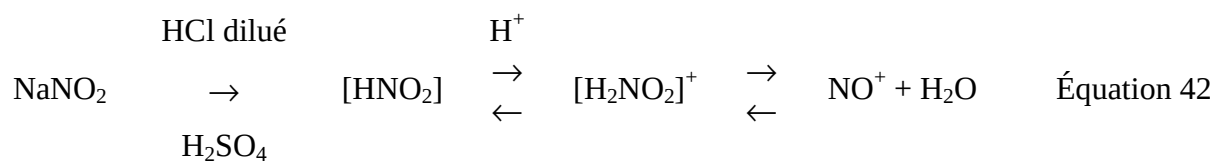
$$P_i(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{j_{corr}}{j_{corr}^0}\right) \quad \text{Équation 37}$$



$$e = \frac{1}{dS} \times \frac{Q}{2F} \times M \quad \text{Équation 40}$$

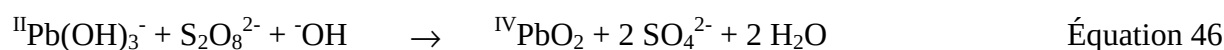
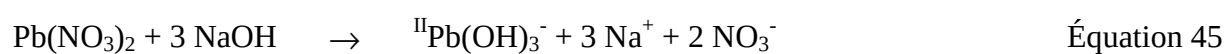
$$E = 1.0718 + 0.05916 \log(a_s/a_w) \quad \text{Equation 41}$$

$$E = 987 \text{ mV versus } E_{\text{MMS}}$$



$$\text{RSF (Pb } 4f_{7/2}) = 8/14 \times 8,149 = 4,759 \quad \text{Équation 43}$$

$$\text{RSF (Pb } 4f_{5/2}) = 6/14 \times 8,149 = 3,57 \quad \text{Équation 44}$$



$$\Delta(2\theta)_{ech} = \frac{k.\lambda}{D.\cos\theta} \quad \text{Équation 47}$$

$$\Delta(2\theta)_{ech} = \Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_{inst} \text{ (Radians)} \quad \text{Équation 48}$$

$$\Delta(2\theta)_{ech} = \sqrt{\Delta(2\theta)_{exp}^2 - \Delta(2\theta)_{inst}^2} \text{ (Radians)} \quad \text{Équation 49}$$

$$Q(\text{mA.h}) = \frac{1}{v} \times \int_{1V}^{2V} I. dE \quad \text{Équation 50}$$

$$C(F) = \frac{Q(C)}{\Delta E (V)} = \frac{Q(A.s)}{\Delta E (V)} = \frac{Q(\text{mA.h})}{3,6 \times \Delta E (V)} \quad \text{Équation 51}$$

$$Q_{\text{PbO}_2}^{\text{théorique}} = \frac{ne^- \times f}{3,6 \times M_{\text{PbO}_2}} = \frac{2 \times 96487}{3,6 \times 239,2} = 224,09 \text{ mA.h/g} \quad \text{Équation 52}$$

$$Q_{\text{PbO}_2}^{\text{théorique}} = \frac{ne^- \times f}{M_{\text{PbO}_2}} = \frac{2 \times 96487}{239,2} = 806,75 \text{ C/g} \quad \text{Équation 53}$$



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans le cadre d'une collaboration franco-canadienne, un projet a débuté en partenariat avec la compagnie Axion Power pour le développement d'accumulateurs hybrides nommés « PbC® ». L'équipe du projet est constituée de professeurs, de post-doctorants et d'étudiants français et canadiens, travaillant sur une problématique ciblée du projet « Batterie hybride Axion Power » [1].

La *batterie hybride PbC®* est constituée d'une électrode dite *faradique* dont la matière active est le dioxyde de plomb, siège de réactions d'oxydation et de réduction électrochimiques, et d'une électrode de carbone activé dont le comportement est essentiellement *capacitif*. L'électrode de carbone est identique à celle utilisée dans les supercondensateurs carbone/carbone. L'électrolyte de la batterie est une solution d'acide sulfurique concentrée (5,3 mol/L, 1,28 g/cm³). L'association de composants d'un accumulateur classique au plomb et d'un supercondensateur permet d'obtenir des performances intermédiaires entre ces deux types de dispositifs. Le supercondensateur possède une puissance spécifique très élevée avec une durée de vie de plusieurs millions de cycles tandis que la batterie peut être assimilée à un réservoir énergétique ayant une grande densité d'énergie et des temps de décharge de plusieurs heures [2, 3].

D'un point de vue global, les objectifs du projet réalisé en collaboration avec la société Axion Power sont :

- I] L'étude des collecteurs de courant (corrosion).
- II] L'amélioration des performances de l'électrode positive en ayant recours à de la matière active (PbO_2) issue de différentes synthèses (nanostructure, réplique "template" mésoporeux, synthèse par broyage mécanique, électrodéposition, synthèse hydrothermale).
- III] L'étude du fonctionnement du dispositif complet au cours des cycles de charge décharge

Actuellement l'accumulateur PbC® cycle trois fois plus longtemps qu'une batterie classique au plomb, mais la société Axion souhaite améliorer les performances notamment en augmentant encore la durée de vie en cyclage ainsi que la densité de puissance.

À l'intérieur de cette problématique globale, les objectifs spécifiques de mon projet de thèse seront maintenant présentés. **L'étude détaillée dans ce manuscrit porte essentiellement sur les objectifs I et II, c'est à dire sur l'amélioration des performances de l'électrode positive de la batterie.**

Les travaux sont divisés en *deux parties*, dont la première porte sur l'élaboration d'un *collecteur de courant* résistant à la corrosion qui pourra être utilisé dans la batterie hybride ou une batterie acide/plomb conventionnelle. Cette partie constitue la majorité des travaux présentés et sera détaillée aux chapitres 3 à 5. En effet, bien que les alliages de plomb qui sont utilisés dans les batteries en milieu acide sulfurique procurent une très bonne stabilité à l'électrode en raison du faible taux de dissolution du sulfate de plomb de la couche de passivation qui se forme à leur surface, la corrosion progresse inéluctablement dans la masse du métal au cours des cycles de charge et décharge de la batterie. Pour ce faire, une architecture complexe est imaginée pour le collecteur de courant et en particulier, les propriétés anticorrosives de la polyaniline électrodéposée sur plomb et sa capacité à maintenir le plomb à son potentiel de passivation par protection anodique seront étudiées.

Au *chapitre 6*, le second volet de cette thèse présentera succinctement une étude visant l'amélioration de la cyclabilité et de la capacité de l'électrode positive par l'élaboration de PbO_2 avec des tailles et des morphologies de particules différentes. Les travaux réalisés sur le PbO_2 correspondent chronologiquement aux *premiers mois* de travaux sur ce sujet de thèse ($\approx$ 4 premiers mois) et ont permis de mettre en évidence la corrosion des *collecteurs de courant*

en plomb ce qui a conduit à *réorienter* le sujet principal de mon doctorat sur l'amélioration de leur tenue à la *corrosion*.

Ce manuscrit s'articule autour de ces 6 chapitres.

Le *chapitre premier* présente une synthèse bibliographique permettant de mieux comprendre la composition d'un système hybride et son mode de fonctionnement. La borne positive de l'accumulateur PbC® correspond à la borne positive d'un accumulateur au plomb. Dans un premier point, 150 ans d'histoire et de technologie de la batterie acide/plomb sont succinctement résumés. La seconde partie du chapitre premier est dédiée aux supercondensateurs symétriques à base de carbone activé et à leur fonctionnement car la borne négative de l'hybride PbC® est issue du supercondensateur carbone/carbone. Le troisième point détaille le système hybride. Finalement la quatrième partie du chapitre traite des problématiques de l'électrode positive de l'accumulateur PbC®. Ces problématiques concernent soit le PbO₂ qui est le matériau actif de l'électrode positive, soit la corrosion du collecteur de courant. Ces deux problématiques sont abordées après un bref rappel des postulats établis sur le fonctionnement électrochimique de PbO₂ et sur la corrosion du plomb en milieu acide sulfurique.

Le *chapitre second* est dédié au matériel et aux méthodes utilisées. Des points importants comme la préparation du réactif d'aniline ou encore la préparation des surfaces de plomb par polissage électrochimique y sont détaillés. L'ensemble des appareillages et des méthodes de préparation et de caractérisation utilisées y sont répertoriés.

Le *troisième chapitre* détaille l'effet inhibiteur de corrosion de l'aniline dissoute en solution sur l'oxydation du plomb en sulfate de plomb en milieu acide sulfurique. Cet effet permet d'expliquer que l'électropolymérisation de la polyaniline à la surface du plomb est favorisée vis-à-vis de la passivation du métal en milieu acide sulfurique (§ 3.1).

Le *quatrième chapitre* est consacré à l'électropolymérisation de la polyaniline et à la protection anodique du plomb en milieu acide sulfurique. Ce quatrième chapitre est écrit en anglais et est destiné à une publication.

Le *cinquième chapitre* présente une voie alternative de polymérisation électrochimique à la surface d'un métal dans un milieu corrosif où le métal se passive naturellement. La passivation du métal entraîne une isolation électrique de la surface et rend difficile la

polymérisation de la polyaniline initiée par l'oxydation des monomères d'aniline. Le greffage du cation du sel de paraphényldiazonium sur plomb est expliqué dans ce chapitre. Ce greffage est une étape préliminaire de préparation à la polymérisation de polyaniline à la surface de plomb en milieu acide sulfurique qui conduit à l'organisation d'une succession de couches inorganiques et organiques.

Le *sixième chapitre* concerne l'élaboration et la caractérisation électrochimique de poudres de PbO_2 qui constitue le matériau actif de l'électrode positive du système PbC®.

Finalement, des *chapitres introductifs* sont intercalés avant les chapitres 3, 4 et 5. Il s'agit de courts résumés théoriques qui permettent au lecteur non averti de disposer des outils nécessaires à la compréhension des chapitres expérimentaux auxquels ils sont associés.



CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE 1

Généralités

Introduction

Il existe quatre grandes familles de systèmes capables de restituer de l'énergie électrique : les condensateurs diélectriques classiques, les supercondensateurs, les accumulateurs et les piles à combustibles, dont seulement les 3 premiers permettent de stocker de l'énergie. Les piles à combustible fonctionnent sur le principe de l'oxydation d'un combustible sur une électrode couplée, en général, à la réduction de l'oxygène de l'air sur une autre électrode. Le principe de fonctionnement des condensateurs ou des supercondensateurs correspond à un phénomène de stockage de charge, de façon électrostatique, à la surface des électrodes selon un mode de stockage dit capacitif. Les batteries (= association de plusieurs accumulateurs) sont le siège de réactions, dites faradiques, d'oxydoréduction qui impliquent un échange électronique, mais aussi un échange de matière et une transformation du matériau actif de chacune des électrodes du dispositif. Pour finir il existe des systèmes intermédiaires entre les systèmes purement capacitifs et faradiques. Dans la plupart des cas, il s'agit de systèmes asymétriques dont la composition de l'électrode positive diffère de celle de l'électrode négative. L'exemple de la batterie PbC® sera traité au chapitre 6.

Ces différentes familles sont représentées dans le diagramme de Ragone de la figure 1. L'utilisation d'un dispositif appartenant à un type de famille est pertinente seulement pour un ou quelques types d'utilisation(s) mais pas dans tous les cas. Évidemment personne n'aurait l'idée de brancher son oreillette Bluetooth à une batterie plomb-acide destinée à l'automobile et inversement personne n'aurait l'idée de se servir des piles de la télécommande de la télévision pour démarrer sa voiture. Ainsi les systèmes ayant une puissance spécifique élevée, tels que les condensateurs, sont susceptibles de restituer une quantité de charges importantes

sur de très courtes durées (quelques millisecondes) mais ne peuvent pas stocker énormément d'énergie. Au contraire, les dispositifs ayant une forte énergie spécifique, telles que les batteries au lithium, peuvent fournir de l'énergie pendant plusieurs heures ou plusieurs jours avant d'être rechargées. En revanche, de telles batteries ne peuvent distribuer leur énergie sur de très courts laps de temps. Les condensateurs seront plutôt utilisés en microélectronique, pour des composants qui fonctionnent avec des délais très rapides, notamment pour le traitement de données informatiques, alors que les batteries, telles que les batteries au lithium, seront plutôt utilisées dans des appareils domestiques qui nécessitent une certaine autonomie, tel que les téléphones ou les ordinateurs.

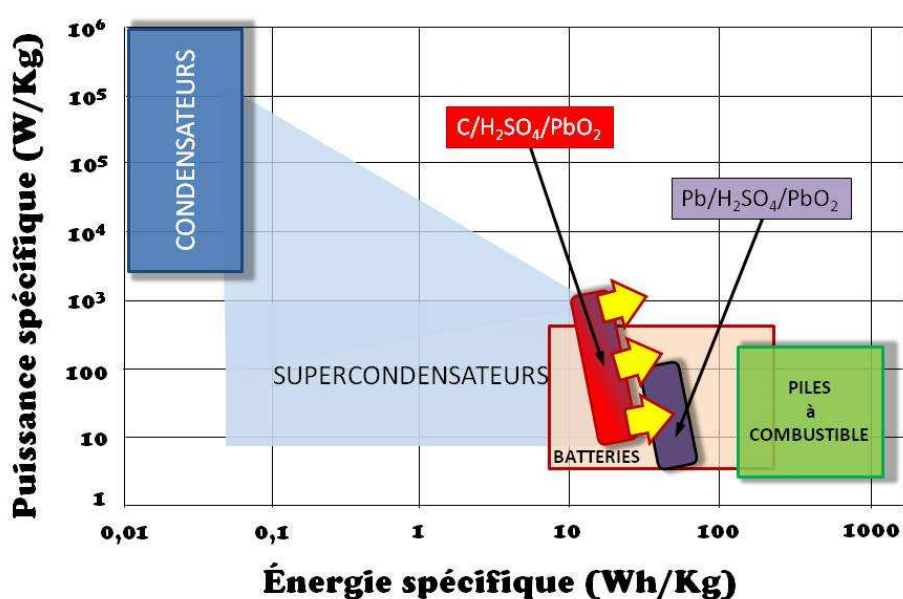


Figure 1: Diagramme de Ragone et positionnement des performances des systèmes plomb/acide et PbC® suivant leurs puissances et leurs énergies, adapté de [4].

Nous pouvons convenir qu'il existe des domaines, tels que l'automobile, où les besoins sont intermédiaires. Dans le cas d'un véhicule, il existe des instruments ou des fonctions qui vont demander plus ou moins de puissance et ceci sur un temps plus ou moins court. Afin de répondre à ces contraintes technologiques, et d'autres contraintes d'ordre économique et environnemental, la société Axion Power a développé, et commercialise depuis 2006, des batteries hybrides avec des performances intermédiaires entre une batterie conventionnelle de démarrage plomb-acide et un supercondensateur au carbone activé. Cette batterie hybride, désignée PbC®, est une batterie plomb-acide constituée de plusieurs accumulateurs en série dont l'électrode positive est à l'identique de celle d'une batterie conventionnelle plomb-acide, c'est-à-dire une électrode composée d'un collecteur de plomb recouvert par du dioxyde de

plomb comme matériau actif. Par contre le matériau actif de l'électrode négative de l'accumulateur acide-plomb, c'est-à-dire du plomb métallique poreux, est remplacée par du carbone activé (carbone à grande surface spécifique). Comme cela est représenté sur le diagramme de Ragone (figure 1), le système $C/H_2SO_4/PbO_2$ possède une puissance spécifique 10 fois plus importante comparée à une batterie classique $Pb/H_2SO_4/PbO_2$. Grâce à la présence de carbone activé utilisé comme matériau actif, la batterie PbC® se recharge beaucoup plus vite qu'une batterie plomb-acide. Économiquement, c'est un système plus léger puisque la moitié du plomb est éliminée. Ceci permet d'embarquer moins de masse afin de diminuer la consommation de carburant du véhicule. Bien qu'une batterie plomb-acide soit recyclable à 97%, le dispositif PbC® est d'avantage respectueux de l'environnement (eco-friendly) puisqu'il divise par deux la quantité de plomb embarquée. Le dispositif PbC® a déjà été primé au *Pennsylvania Alternative Fuels Incentive Grant program* en janvier 2009 et un prix de 800 000 US\$ a été attribué à la société Axion Power afin d'encourager son implication sur des problèmes très contemporains que sont les besoins énergétiques dans une société qui demande à consommer moins cher et plus propre pour des performances au moins équivalentes.

Les **avantages** de la batterie hybride PbC® par rapport au système purement faradique $PbO_2/H_2SO_4/Pb$, liés au remplacement du plomb (matériau actif de l'électrode négative) par du carbone, sont:

- 1) Une **puissance spécifique** 10 fois plus importante. Soit 10^3 W/kg pour la batterie PbC® [1].
- 2) Une **durée de vie** 3 à 10 fois plus grande grâce à l'utilisation du carbone comme matériau actif d'électrode, soit 1500 cycles pour la batterie PbC® [1]. D'autres données sont disponibles dans la littérature concernant les systèmes PbO_2/C non commerciaux ; Yu et al. atteignent 3000 cycles avec un taux de 4C de charge et de décharge [5]. Yu et Gao atteignent 4500 cycles [6] alors que Pell et Conway étudient le comportement de l'hybride plomb – carbone sur 8000 cycles [3].
- 3) Une **masse embarquée** considérablement diminuée car le plomb de l'électrode négative utilisé comme matériau actif ($d_{Pb} < 11,35$ g/cm³) est remplacé par du carbone moins dense ($d_C = 0,8$ g/cm³, [7]).
- 4) Un système **plus écologique** grâce au remplacement du plomb par du carbone à l'électrode négative.

Les principaux *inconvénients* de la batterie hybride PbC® par rapport au système purement faradique PbO₂/Pb, lié au remplacement du plomb (matériau actif de l'électrode négative) par du carbone, et par rapport à un supercondensateur carbone/carbone en solution d'acide sulfurique :

- 1) La *diminution de l'énergie spécifique* du système. Dans une batterie plomb-acide, le plomb est le matériau actif de l'électrode négative. Deux électrons par mole de matériau actif transformé (Pb) en PbSO₄ (équation 4) interviennent lors du processus d'oxydoréduction de cette électrode. Ainsi la masse équivalente du plomb est de 103,6 g/(mol e⁻), c'est-à-dire qu'il faut 103,6 g de Pb pour fournir une mole d'électron, ce qui correspond à la moitié de la masse molaire du Pb. En revanche, la masse équivalente efficace du carbone a été estimée à 200 g/(mol e⁻) par Pell et Conway [3], c'est-à-dire que 200 g de carbone activé sont nécessaires pour fournir une mole d'électron.
- 2) La *cyclabilité est diminuée* en comparaison à un supercondensateur carbone/carbone à cause du dioxyde de plomb utilisé comme matériau actif de l'électrode positive. Afin de palier cet inconvénient, la masse de matériau actif à l'électrode positive est augmentée dans le but de conserver « une réserve » de matériau actif. Ce surplus de matériau actif engendre une diminution de la densité d'énergie massique.

De plus, pour le système PbC® comme pour les accumulateurs plomb-acide :

- 1) La *corrosion des collecteurs* de courant limite la durée de vie de la batterie.
- 2) La *densité élevée des collecteurs de courant* (alliage de plomb) limite la densité d'énergie spécifique (Wh/kg) du système.

L'objectif du projet de recherche de nos laboratoires sur le système hybride PbC® est double. Premièrement nous désirons améliorer la densité d'énergie, afin de se rapprocher d'une densité d'énergie équivalente au système batterie plomb acide. Puis, nous envisageons d'améliorer la cyclabilité de l'hybride PbC®.

Afin de répondre à ces objectifs deux axes sont envisageables :

1) **L'amélioration des collecteurs de courant** – L'oxydation du plomb dans l'acide sulfurique conduit soit à des phénomènes de corrosion soit à des phénomènes de passivation (voir paragraphe 1.4.1.3). Les produits issus de l'oxydation du plomb sont semi-conducteurs ($\sigma[\text{PbO}_2] = 5 \times 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$, [8, 9]), à isolant électrique (PbSO₄, $\sigma < 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$). En augmentant les propriétés anticorrosives des collecteurs, en particulier en diminuant la

formation de produits isolants ou en diminuant la dissolution des grilles collectrices de courant, la *durée de vie de la batterie sera prolongée*. Les alliages de plomb sont utilisés dans les batteries en milieu acide sulfurique en raison du faible taux de dissolution du sulfate de plomb de la couche de passivation. Cependant, la corrosion progresse inéluctablement dans la masse du métal au cours des cycles de charge et de décharge de la batterie, ce qui entraîne une usure prématurée de la batterie et rend difficile l'étude de la matière active, le PbO_2 . Ainsi, les chapitres 3 à 5 sont dédiés aux propriétés anticorrosives de la polyaniline électrodéposée sur plomb et à sa capacité à maintenir le plomb à son potentiel de passivation par protection anodique. De plus, une meilleure tenue en corrosion du plomb dans l'acide sulfurique permettrait de diminuer la quantité de métal embarquée. Ainsi il est possible d'imaginer des collecteurs de courant composites dont la surface serait du plomb métallique, de quelques micromètres d'épaisseur, déposé sur un support en carbone qui assurerait la tenue mécanique du collecteur. Un tel collecteur aurait pour effet de diminuer la masse embarquée et donc d'*augmenter l'énergie spécifique du système* (Wh/Kg) [10].

2) L'amélioration de la matière active : PbO_2 - Le second volet présentera succinctement (chapitre 6) une étude visant à *améliorer la cyclabilité* et la *capacité* de l'électrode positive par l'élaboration de PbO_2 avec des tailles et des morphologies de particules différentes. Cette approche, en particulier la nanostructuration de PbO_2 , utilisé comme matériau actif à l'électrode positive pour les systèmes hybrides plomb carbone, a déjà fait l'objet de recherches dans le cadre d'une précédente thèse [11].

1.1 Batterie plomb-acide

1.1.1 Historique

Le premier accumulateur au plomb inventé par Planté en 1859 a été utilisé pour emmagasiner l'électricité pour les télégraphes. Ce système est composé de feuilles de plomb pur immergées dans de l'acide sulfurique (figure 2, [12]).



Figure 2 : Pile Gaston Planté (1859), adaptée de[13].

À la fin du XIX siècle, suite à l'invention de la dynamo par Gramme (1869) et de l'ampoule électrique par Edison (1879), le besoin d'emmagasiner l'énergie électrique augmenta. En 1881, le luxembourgeois Tudor fonde la société éponyme et industrialise les accumulateurs au plomb de Faure constitués de plaquettes lisses et enduites d'une pâte. La même année, Sellon, Volkmar et Brush ont développé en parallèle des améliorations sur ces plaquettes, en les perforant ou en les remplaçant par des grilles ou par des électrodes de plomb ondulées de plus grandes surfaces géométriques [13].

Inventées depuis presque un siècle, les électrodes tubulaires permettent une plus longue tenue en cyclage et un plus haut niveau d'utilisation effective de la matière active. Au début, les tubes étaient emboîtés et composés de caoutchouc dur. Après la deuxième guerre mondiale, les fibres de verre tressées et les matériaux non-tissés (polyester) entrèrent dans la composition des tubes.

À la fin des années 1950, la batterie à recombinaison de gaz, communément appelée batterie régulée par valve (VRLA) ou étanche est apparue. Cette technologie fut mise au point à partir d'un électrolyte gélifié produit par la société Sonnenschein. Durant les années soixante-dix, la maîtrise des procédés d'absorption d'acide dans des buvards de fibres de verre boro-silicatées a permis l'élaboration de séparateurs imbibés d'électrolyte et conduit à l'essor de cette nouvelle technologie.

L'orientation industrielle actuelle du développement de l'accumulateur au plomb pour les prochaines années se fera en comptant sur les technologies à matériaux actifs solubles (Flow Battery) qui sont en développement depuis une décennie [14].

1.1.2 Architecture d'une batterie VRLA (Valve Regulated Lead Acid)

Une batterie plomb-acide est un dispositif composé d'un ensemble d'accumulateurs montés en série, plongés dans une solution concentrée d'acide sulfurique ($\approx 5 \text{ mol/L}$). De tels systèmes sont capables de stocker et de restituer de l'énergie électrique issue des réactions d'oxydoréductions des matériaux actifs que sont le plomb et le dioxyde de plomb respectivement à l'électrode négative et positive. Les électrodes positives (PbO_2 + collecteur en plomb (2), figure 3) sont reliées entre elles sous forme de fuseaux ((5), figure 3) et constituent la borne positive de la batterie ((6), figure 3). Il en est de même en ce qui concerne la borne négative ((7), figure 3). Les électrodes négatives et positives sont positionnées les unes en face des autres en alternant la polarité des plaques.

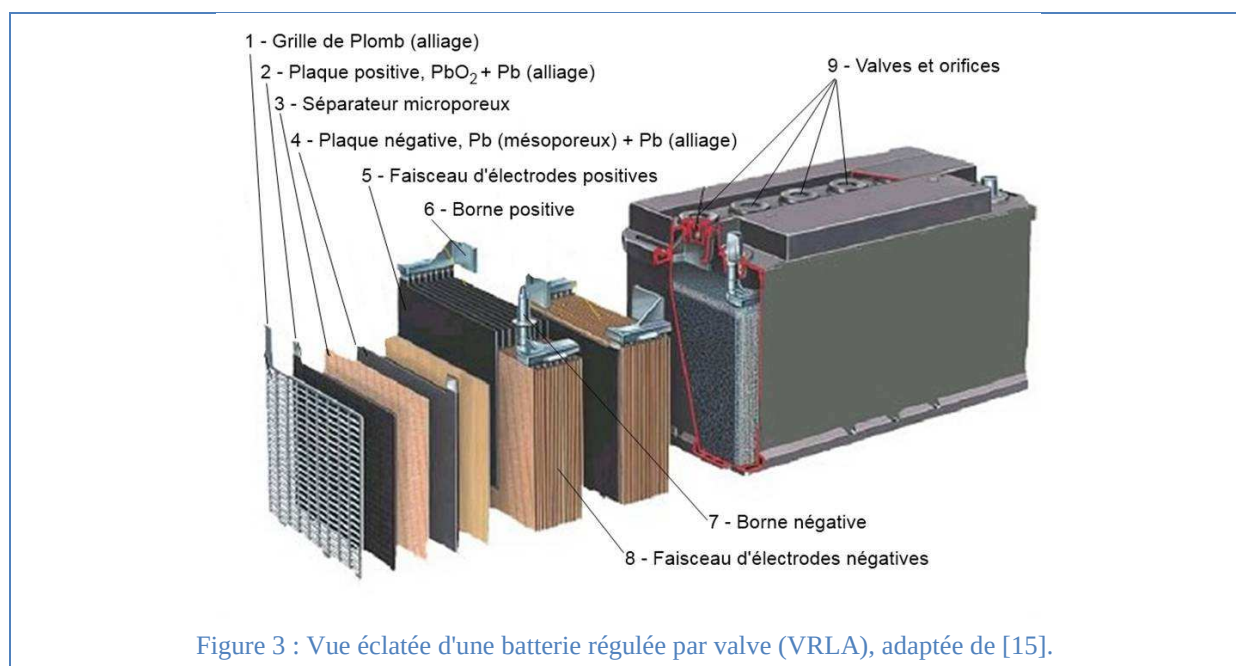


Figure 3 : Vue éclatée d'une batterie régulée par valve (VRLA), adaptée de [15].

Les *séparateurs* microporeux, de nature différente selon le type de dispositif, permettent la circulation des ions dans l'électrolyte et évitent que les électrodes de polarité opposée n'entrent en contact et ne provoquent un court circuit ((3), figure 3). Ainsi pour une batterie de type ouverte, les électrodes positives sont placées dans des pochettes en polymère, tandis que dans des accumulateurs étanches, des séparateurs plans en fibre de verre ou de gel de silice seront positionnés entre les électrodes de polarité opposée selon qu'il s'agit d'un système VRLA AGM (Absorbed Glass Mat) ou VRLA gel.

Colonne vertébrale de la batterie, les *grilles* sont constituées d'alliages de plomb. Elles jouent le rôle de collecteur de courant et assurent une bonne tenue mécanique de la matière active. Les deux atouts majeurs du plomb, utilisé dans les technologies acide plomb, sont sa capacité à former naturellement une couche de passivation anticorrosive en milieu acide sulfurique et sa forte surtension au dégagement de dioxygène lors de la charge de la batterie ce qui permet d'atteindre un potentiel suffisamment anodique pour régénérer la matière active, le dioxyde de plomb, à la borne positive (cf. §1.4.1.3).

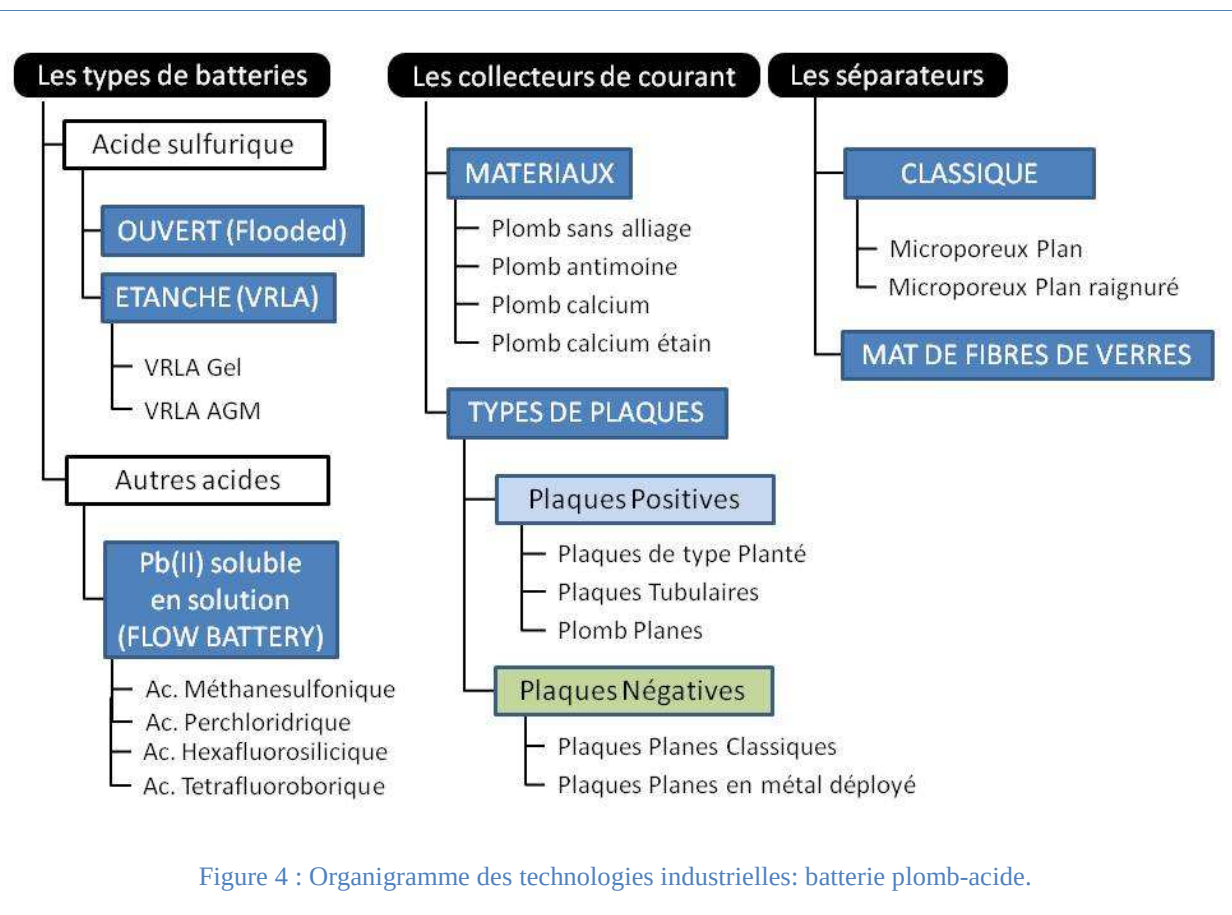
Il est possible de modifier la composition des alliages de plomb suivant les propriétés que l'on désire obtenir. Ainsi 5 à 12% en masse d'antimoine ou de calcium permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du plomb. Le soufre, le cuivre, l'arsenic, le sélénium ou le tellure permettent de diminuer la taille des grains. L'étain, l'antimoine et l'arsenic augmentent la fluidité du métal. Le cobalt, l'argent, le bismuth et l'étain augmentent la résistance à la corrosion. De nombreux travaux ont été réalisés sur ce sujet, des informations en complément de ce résumé sont disponibles dans la littérature [15].

Dans le cas d'une *batterie ouverte* des *orifices* permettent de mesurer avec une sonde la concentration en acide par mesure de pH (ou de densité) et de rajouter de l'eau en cas de nécessité ((9), figure 3). En effet au cours des cycles de charge/décharge de la batterie, la solution aqueuse d'acide s'évapore et libère de l'hydrogène et de l'oxygène (lors de la charge). Ce type de dispositif est majoritairement utilisé comme batterie de démarrage pour l'automobile ou comme batterie de traction pour les véhicules électriques de manutention comme les charriots élévateurs. La longue durée de vie de ce type de batterie comprise entre 5 et 15 ans et son faible coût en font un système commercialement attractif.

Dans le cas d'une *batterie régulée par valve*, l'apport d'eau n'est pas nécessaire. Ce sont des batteries sans maintenance dans lesquelles le séparateur permet la recombinaison à 97%

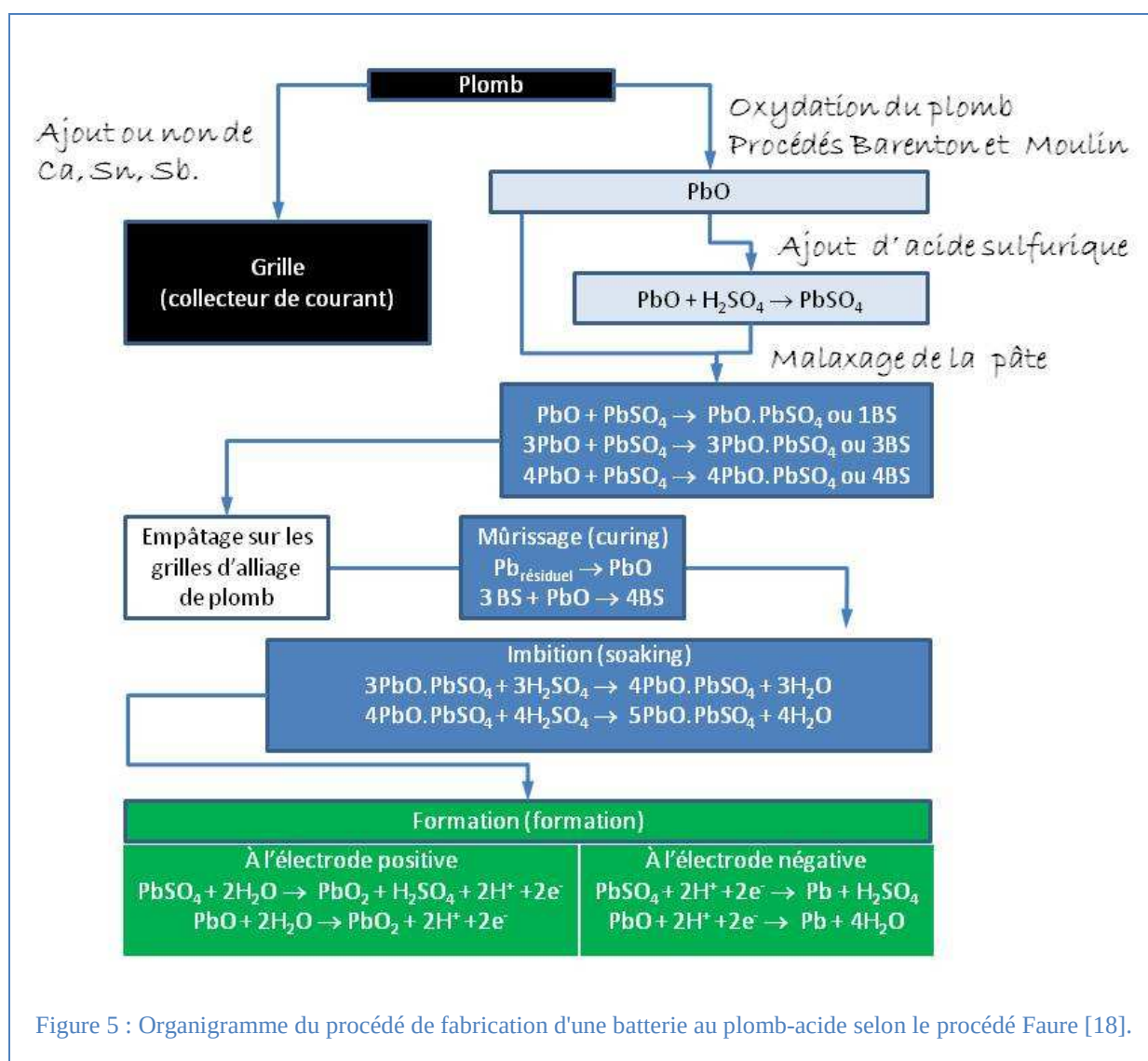
de l'hydrogène avec l'oxygène. Ainsi le peu de gaz non recombiné est évacué à travers les valves de la batterie. Les dispositifs régulés par valve sont utilisés pour des applications militaires ou de haute technologie.

Les différentes technologies plomb/acide utilisées dans le secteur industriel sont représentées dans l'organigramme de la figure 4. Aujourd'hui plus d'une quarantaine de marques de batteries acide plomb sont commercialisées par 18 manufacturiers. De plus, il existe de nombreuses améliorations concernant l'architecture de la batterie, les additifs d'électrolyte, la formulation de matière active et l'élaboration de collecteurs de courant effectuées à l'échelle du laboratoire [14-17].



1.1.3 Fabrication de la matière active

Les électrodes positives et négatives sont conçues à partir des mêmes matières premières et selon le même procédé ce qui simplifie considérablement l'élaboration et le coût de production. Ce n'est que lors de la dernière étape de fabrication, la formation, que la distinction des électrodes est faite par électrochimie soit en réduisant le mélange d'oxyde et de sulfate de plomb pour obtenir du plomb spongieux à l'électrode négative soit en oxydant ce mélange pour obtenir du PbO_2 à l'électrode positive (figure 5).



1.1.4 Fonctionnement électrochimique de la technologie acide plomb

1.1.4.1 Réactions principales de charge et de décharge de l'accumulateur

La valeur standard de la tension d'équilibre du couple PbO_2/Pb pour un élément de batterie est calculée à partir des enthalpies libres standards (équation 1). La force électromotrice du couple redox est influencée par l'électrolyte et dépend des activités de l'acide sulfurique et de l'eau (équation 2).

$$U^0 = -\frac{\Delta G_r}{nF} = \frac{393 \times 10^3}{2 \times 96487} = 2,04\text{V} \quad \text{Équation 1}$$

$$U = U^0 + 2 \frac{R \times T}{nF} \times \ln \frac{a_s}{a_w} = 2,09\text{V} \quad \text{Équation 2}$$

Avec ΔG_r l'enthalpie libre de réaction, F la constante de Faraday (= produit du nombre d'Avogadro et de la charge élémentaire) soit 96487 C/mol, n le nombre d'électrons de la réaction (équation 5), R la constante de gaz générale soit 8,3144 kJ/mol.K, T la température soit 298,15 K. $a_s = 4,506$ et $a_w = 0,7032$ sont respectivement l'activité de l'acide sulfurique et de l'eau pour une concentration de 5 mol/L en acide sulfurique [19, 20].

Dans l'acide sulfurique (5,3 mol/L, 1,28 g/cm³), $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ est le couple redox de l'électrode positive avec un potentiel électrochimique théorique de 1,12 V/ E_{MMS}^1 et PbSO_4/Pb est le couple redox de l'électrode négative avec un potentiel théorique de -0,971 V/ E_{MMS} [19], soit une force électromotrice de 2,09 V. Le potentiel standard de ces deux couples étant respectivement $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,685 \text{ V}/E_{\text{ENH}}$ et $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,356 \text{ V}/E_{\text{ENH}}$ [21].

Pour un fonctionnement en décharge, il y a réduction du dioxyde de plomb à l'électrode positive qui est la cathode et oxydation du plomb à l'électrode négative qui est l'anode (équations 3 et 4) :

¹ E_{MMS} = Potentiel de l'électrode de référence au mercure/sulfate mercurieux (MMS = Mercury Mercurous Sulphate) avec $E_{\text{MMS}} = 0,6158 \text{ V}/E_{\text{ENH}}$.

$\text{PbO}_2 + 3\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^- + 2\text{e}^-$	$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Décharge}} \\ \xleftarrow{\text{Charge}} \end{array}$	$\text{PbSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	Équation 3			
$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Décharge}} \\ \xleftarrow{\text{Charge}} \end{array}$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	Équation 4			
$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Décharge}} \\ \xleftarrow{\text{Charge}} \end{array}$	$2\text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Équation 5			
Enthalpies libres (valeurs standards) ΔG [kJ] à 25 ⁰ C :						
PbO2	Pb	2H ₃ O ⁺	2HSO ₄ ⁻	2PbSO ₄	4H ₂ O	ΔG_r
-219	0	2(-237)	2(-742)	2(-811)	4(-237)	-393 kJ

En charge, les électrodes négatives et positives deviennent respectivement cathode et anode. Il en résulte la réaction-bilan (équation 5), appelée « réaction de double sulfatation ».

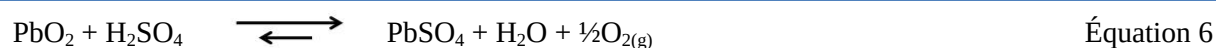
La réaction de charge de l'accumulateur n'est pas totale. Ceci est principalement dû à deux raisons. Premièrement, le sulfate de plomb est un isolant électrique ($\sigma \leq 10^{-8}$ S/cm) contrairement au dioxyde de plomb qui est un semi conducteur ($\sigma[\text{PbO}_2] = 6 \times 10^3$ S/cm) alors que le plomb est un conducteur métallique ($\sigma[\text{Pb}] = 4,5 \times 10^6$ S/cm) [21]. La seconde cause de cette mauvaise réversibilité est liée à l'agglomération des particules de dioxyde de plomb au cours des réactions de charge et de décharge [22-25]. En effet le volume d'une maille de sulfate de plomb ($V[\text{PbSO}_4] = 79,64 \text{ \AA}^3$ [26]) est le double de ceux des mailles associées aux deux variétés allotropiques de dioxyde de plomb ($V[\alpha\text{PbO}_2] = 40,55 \text{ \AA}^3$ [27]; $V[\beta\text{-PbO}_2] = 41,63 \text{ \AA}^3$ [28]). En conséquence, lors de la décharge de l'accumulateur, les grains de sulfate de plomb formés à l'électrode positive entrent en contact entre eux, ce qui a pour effet d'accroître la taille des grains de matériaux actifs à l'électrode positive au cours des cycles de charge et de décharge. Plus les grains de matériaux actifs sont volumineux et plus il est difficile d'atteindre le centre des particules et de faire réagir la totalité du matériau actif. La proportion croissante de sulfate de plomb formé au cours des cycles de charge et de décharge de la batterie entraîne la sulfatation des électrodes et réduit les performances du dispositif [29]. Actuellement et dépendamment du type de collecteur utilisé, la matière active de la borne positive n'est utilisée qu'à 25 voire 40% dans le meilleur des cas [30].

1.1.4.2 Réactions parasites

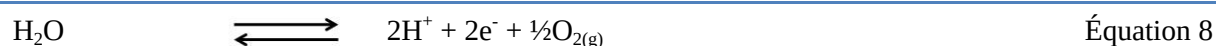
Inversion de polarité - Lors de décharge profonde ou prolongée le sulfate de plomb formé à l'électrode positive peut se réduire en plomb métallique et le sulfate de plomb formé à

l'électrode négative peut s'oxyder en dioxyde de plomb. Ainsi, un changement de polarité des bornes est observé après un passage où la tension de la batterie diminue jusqu'à 0 V puis augmente de nouveau.

Phénomène d'autodécharge - Le plomb et le dioxyde de plomb ne sont pas stables dans l'acide sulfurique. Pour atteindre son état d'équilibre, le dioxyde de plomb se réduit naturellement en PbSO_4 tandis que le plomb de l'électrode négative s'oxyde en sulfate de plomb. Ces réactions d'oxydoréduction conduisent à l'électrolyse de l'eau de la batterie (équations 6 et 7). Delmastro et Maja ont étudié l'effet dopant de différents éléments pour diminuer ce phénomène d'autodécharge. Ils ont obtenu une diminution des phénomènes d'autodécharge du $\alpha\text{-PbO}_2$ et du $\beta\text{-PbO}_2$ en utilisant respectivement du germanium et de l'étain [31].



Électrolyse lors de la charge - Bien que la surtension anodique ($i > 0$) du dégagement en oxygène soit très importante sur PbO_2 et qu'il en soit de même de la surtension cathodique ($i < 0$) de dégagement d'hydrogène sur le plomb ($E(\text{O}_2/\text{O}^{2-})_{\text{PbO}_2} \approx 1,6\text{V}/E_{\text{MMS}}$ et $E(\text{H}^+/\text{H}_2)_{\text{Pb}} \approx -2\text{V}/E_{\text{MMS}}$), des fortes tensions de charge peuvent conduire à un dégagement d'oxygène à l'électrode positive et d'hydrogène à la négative (équations 8 et 9). Ces dégagements gazeux, causés par l'électrolyse de l'eau, entraîne l'évaporation de l'électrolyte.



La surtension correspond à l'écart entre le potentiel électrochimique théorique (potentiel de Nernst) et le potentiel de demi-vague de la réaction d'oxydation ou de réduction de l'électrolyte. Le potentiel de demi-vague correspond au potentiel pour lequel le courant devient positif ou négatif selon que l'on parle respectivement de surtension anodique ou cathodique. La surtension totale est la somme des surtensions anodique et cathodique à laquelle est ajoutée la chute ohmique du dispositif. Les équations de Nernst traitent de l'aspect thermodynamique de la réaction. Elles indiquent pour quels potentiels les réactions électrochimiques sont possibles. La surtension tient compte de l'aspect cinétique des réactions

engendrées par l'affinité électrochimique entre les ions de l'électrolyte et le substrat utilisé comme électrode.

1.1.4.3 Corrosion des grilles

Les réactions de corrosion sont moins importantes au niveau de l'électrode *négative*, en comparaison de la positive, étant donné que la grille et la matière active sont de *même nature* pour l'électrode négative et que lors de la charge de la batterie le sulfate de plomb se réduit en plomb métallique comme l'indique l'équation 2. La stratification des couches oxydées obtenues lors de l'oxydation du plomb en solution d'acide sulfurique est décrite et discutée à la section 1.4.1.3.

Le problème se pose au niveau de l'électrode *positive*. Le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ étant supérieur au potentiel standard du couple PbSO_4/Pb , il y a donc naturellement une *corrosion galvanique* entre la matière active et la grille de l'électrode positive en milieu acide sulfurique. De plus le potentiel de fonctionnement de la borne positive se situe entre 0,6 et 1,6 V/ E_{MMS} , c'est-à-dire à un potentiel où les degrés d'oxydation 2 ou 4 du plomb sont favorisés. Les produits de corrosion de la grille de plomb ont une structure multicouche de différentes compositions d'oxyde de plomb. Ainsi la couche oxydée la plus proche du cœur de la grille est constituée de PbO , puis les couches les plus éloignées sont de plus en plus oxydées jusqu'à atteindre une composition non stœchiométrique déficitaire en oxygène $\text{PbO}_{1,95}$. Si l'interface métal/oxyde est découverte et en contact avec l'électrolyte, il y a formation de sulfate de plomb à partir des anions HSO_4^- et des cations Pb^{2+} issue de l'oxydation du plomb métallique. La corrosion du plomb seul dans l'acide sulfurique sera détaillée au paragraphe 1.4.1.3, selon le modèle établi par Ruetschi [32] et Pavlov [33]. La corrosion d'une électrode positive complète avec une interface Pb/PbO_2 a été décrite par Lander qui a proposé que la réaction d'oxydoréduction entre la matière active (PbO_2) et le plomb métallique (Pb) conduit à la formation de PbO [34].

Les conséquences de la corrosion des grilles collectrices de courant dans une batterie plomb-acide sont :

- La déformation de la grille due à une augmentation du volume des maillons de la grille lié à la formation d'oxyde de plomb plus volumineux que le plomb métallique initial. Ce phénomène représente un risque de court-circuit au dessus du séparateur.
- L'isolation électrique des collecteurs liée à la formation d'une couche isolante d'oxyde et de sulfate qui est suffisamment épaisse pour inhiber le transport électronique.

- La dissolution du plomb métallique de la grille liée à la formation de produits de corrosion insolubles tels que le sulfate de plomb.

1.2 Surpercondensateur Carbone/Carbone

Les supercondensateurs électrochimiques à double couche (EDLC)

1.2.1 Du condensateur au supercondensateur : Historique et définition.

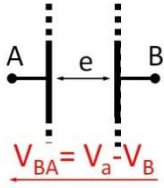
VI ^{ème} av. J-C	Thalès de Milet découvre les effets de l'électricité électrostatique à partir de l'ambre.
XVII ^{ème}	Gilbert étend les essais d'électrisation à d'autres matériaux. Introduit le terme d'électricité.
1729	Gray distingue deux catégories : les conducteurs et les isolants.
1733	Charles François de Cisternay Du Fay établit deux types d'électricité : une vitrée et une résineuse. Ceci tient du fait que deux objets frottés par du verre se repoussent, pareillement pour deux objets frottés par de l'ambre. Alors qu'il existe des forces d'attraction entre un objet frotté par du verre et un objet frotté par de l'ambre.
1745	Leiden jars : Petrus van Musschenbroek, Allaman et Cunéus électrolyse de l'eau dans une bouteille [35].
1746	Winkler augmente l'intensité des étincelles produites en bouteille de Leyde en ajoutant des garnitures d'étain à l'extérieur. Gralath associe en parallèle plusieurs bouteilles de Leyde et augmente ainsi l'intensité des étincelles produites. Bevis invente le premier condensateur diélectrique plat constitué deux plaques de verre recouvertes d'étain et réalise des batteries de condensateur.
1770	Benjamin Franklin interprète les phénomènes de charge décharge de la bouteille de Leyde. La face de la bouteille reliée à la machine a un excès d'électricité et un déficit sur l'autre. Ainsi, lorsque les 2 faces de la bouteille sont reliées l'excès de charge se précipite pour combler le déficit.
1771	Cavendish introduit la notion de potentiel électrochimique et définit la capacité comme étant le caractère d'un corps à emmagasiner de l'électricité.
1778	Volta établit que la quantité de charge stockée $Q(C)$ est proportionnelle à la

tension appliquée $\Delta E(V)$ dont le facteur de proportionnalité correspond à la capacité $C(F)$ du condensateur : $Q(C) = C(F) \times \Delta E(V)$.

1812	Poisson établit l'équation qui permet de trouver le potentiel électrique pour une distribution de charge donnée.
1813	Laplace montre que les forces électriques sont perpendiculaires aux surfaces conductrices. Gauss établit que le flux du champ électrique à travers une surface S fermée est égal à la somme des charges contenues (Q_{int}) dans le volume V délimité par cette surface S divisée par la permittivité du vide : $\epsilon_0 : \oint \vec{E} \cdot \vec{n} \cdot dS = \frac{\sum Q_{int}}{\epsilon_0}.$
1837	Faraday est le premier à étudier l'effet diélectrique entre les armatures d'un condensateur.
1957	Becker dépose le premier brevet pour un supercondensateur électrochimique à double couche qui utilise du carbone activé comme matériau actif d'électrode [36].
1969	La société Oil of Ohio Research (SOHIO) propose un prototype de supercondensateur utilisant un électrolyte organique et capable d'alimenter une maquette de navire pendant une dizaine de minutes.
1971	La société NEC met au point des supercondensateurs en électrolyte aqueux destinés à des applications de faible puissance, telle que la sauvegarde de mémoire.
1978	La société Panasonic (Matsushita Electric Industrial Compagny) développe la série « Gold Capacitor » pour une capacité de 0,2 F.
1987	La société Elna développe la série « Dynacap » pour une capacité de 200 F.
De nos jours	Les supercondensateurs ont des densités d'énergie comprise entre 1 et 10 Wh/Kg et des densités de puissance pouvant atteindre 20 kW/Kg. La société Bastscap commercialise ce type de condensateur avec une capacité de 2600 F (25°C, 100A).

Les condensateurs sont des dispositifs à stockage de charges électrostatiques constitués de deux surfaces conductrices (les armatures), séparées par un diélectrique de faible épaisseur. Le condensateur est un système qui peut stocker et fournir une certaine quantité de charges,

soit une quantité d'électricité, qui augmente avec la tension appliquée (Volta, 1778) et qui est proportionnelle à la capacité (Cavendish, 1771). La capacité d'un condensateur diélectrique augmente avec la surface des armatures et la permittivité électrique du matériau isolant situé entre les armatures. La capacité d'un condensateur diminue lorsque la distance entre les deux armatures augmente (équation 10, figure 6).



Calcul de la capacité d'un condensateur diélectrique :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad \text{Équation 10}$$

Avec : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A.s.V.m}^{-1}$, la permittivité du vide.

ϵ_r , la permittivité relative du matériau diélectrique situé entre les deux armatures ($\epsilon_r = 1$, pour l'air)

S, la section du condensateur (soit la surface géométrique d'une seule armature, (m^2)).

e, l'épaisseur du diélectrique, (m^2).

Figure 6: Schéma d'un condensateur.

Le matériau diélectrique entre les armatures du condensateur est remplacé par un électrolyte conducteur ionique dans le cas d'un supercondensateur. Les supercondensateurs électrochimiques à double couche stockent de l'énergie sous forme de double couche. Cette double couche électrochimique est formée de la couche compacte d'Helmholtz (1 nm) et d'une couche diffuse de Gouy-Chapman-Stern (10 nm) composée d'une alternance de charges positives et négatives [37]. Cela revient à dire qu'un condensateur électrochimique à double couche correspond à l'association en série de deux condensateurs car le phénomène de double couche est localisé sur chacune des deux électrodes.

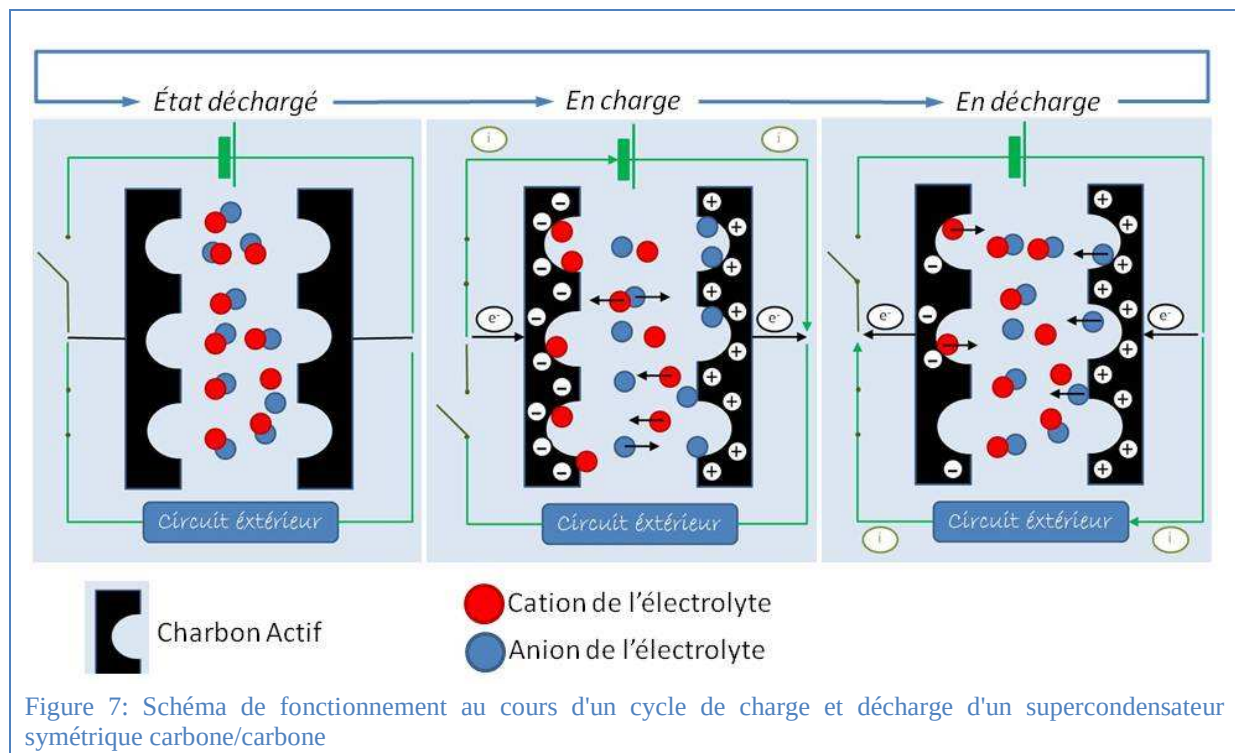
Les supercondensateurs stockent 10^4 fois plus d'énergie électrique que les condensateurs diélectriques grâce à la plus grande surface spécifique de leurs électrodes et surtout à l'épaisseur de la double couche électrochimique ($\approx 1\text{nm}$) qui est 10^3 fois moins épaisse que celle d'un diélectrique classique. Les électrodes des supercondensateurs carbone/carbone sont le plus souvent composées de grains, de fibres, de nanotubes de carbone pouvant atteindre une surface développée de plusieurs centaines ou milliers de mètres carrés par gramme de matière. La surface active développée d'un supercondensateur électrochimique est, en proportion, considérablement plus étendue que celle d'un condensateur classique. La distribution de la porosité du matériau joue un rôle très important. En effet les sites d'accueil des ions de l'électrolyte doivent être suffisamment larges pour permettre un bon accès des ions lors des

cycles de charge/décharge. Le supercondensateur permet un stockage d'énergie massique ou volumique supérieur d'au moins trois ordres de grandeur comparé à un condensateur diélectrique classique. Théoriquement, les ions restent confinés dans l'électrolyte et il n'y a aucune réaction électrochimique à l'interface avec les électrodes, contrairement à ce qui se passe dans un accumulateur ; il en résulte une longévité et une cyclabilité beaucoup plus élevées.

1.2.2 Fonctionnement électrochimique d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone

À l'état déchargé les électrodes ne sont pas polarisées. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du dispositif une partie des cations se déplacent vers l'électrode négative afin d'équilibrer l'excès de charges négatives formées en surface de l'électrode. De la même façon une partie des anions de l'électrolyte migrent vers l'électrode positive.

En décharge, les ions stockés à la surface de chacune des électrodes migrent de l'électrode vers l'électrolyte. Au fur et à mesure que le dispositif retrouve sa neutralité, le supercondensateur se décharge et délivre un courant sur une courte période (figure 7).



Il existe deux types de fonctionnement électrochimique concernant les supercondensateurs ; soit un fonctionnement uniquement capacitif soit un fonctionnement pseudocapacitif.

Le comportement purement *capacitif* par le phénomène de stockage dans la double couche électrochimique qui est l'équivalent de l'association en série de deux condensateurs simples en série (équation 11). À noter que 1 à 5% de la capacité d'un système symétrique carbone/carbone est liée à des réactions faradiques mettant en jeu des groupes fonctionnels à la surface du carbone. La distribution de la double couche à la surface d'une électrode est représenté dans plusieurs ouvrages scientifiques [37-39] et modélisé selon Helmholtz à partir de 1853 [40, 41], puis Gouy, Chapman et Stern de 1910 à 1924 [42-44] et finalement Grahame [45]. La capacité décrite par Helmholtz est associée à la capacité de surface de charge électronique et correspond à celle d'un diélectrique simple telle que décrite dans l'équation 10, noté C_H (équation 11). Le modèle de Gouy, Chapman et Stern prend en compte la distribution des charges ioniques à la surface des électrodes selon une isotherme d'adsorption de type Frumkin [37]. La capacité de Gouy, Chapman et Stern est notée C_{GCS} , (équation 11).

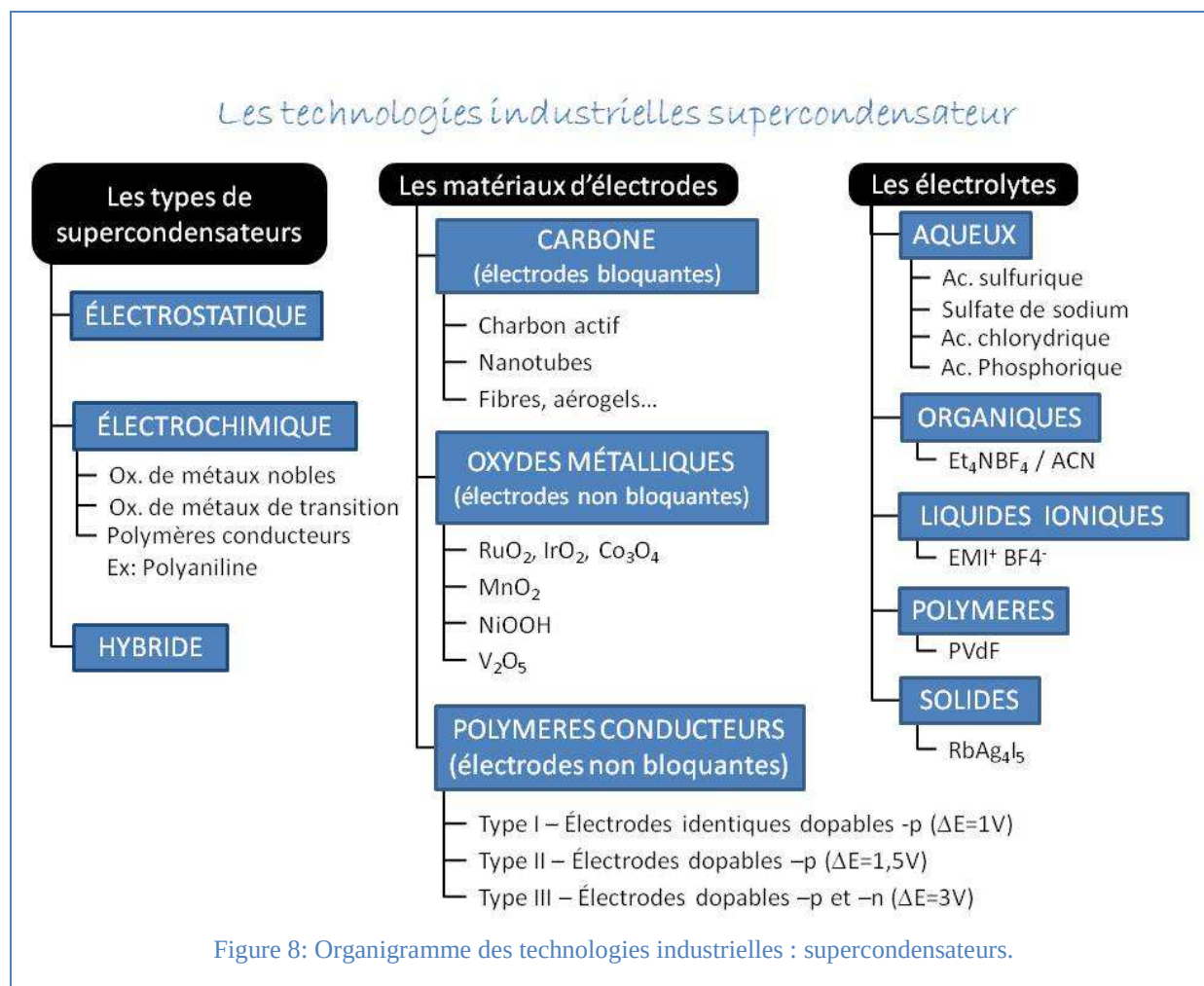
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GCS}} \quad \text{Équation 11}$$

Le second type de fonctionnement, introduit par Conway sous le terme de *pseudocapacitance* [46], met en jeu des couples redox comme ceux que l'on trouve chez certains oxydes métalliques avec des degrés d'oxydation multiples qui sont constamment en évolution sur la plage des potentiels de fonctionnement du dispositif. Ainsi lors d'un balayage en potentiel à vitesse constante en voltampérométrie cyclique, on observe la signature rectangulaire d'un système capacitif. L'ensemble des technologies « supercondensateur » développées actuellement sont résumées dans l'organigramme de la figure 8.

1.2.3 Performances électrochimiques

Les tensions applicables aux bornes d'un supercondensateur sont assez faibles en milieu aqueux ($\approx 1V$) et plus importantes en milieu organique ($< 3,5 V$). La tendance générale est que leurs plages de fonctionnement sont plus grandes en milieu organique qu'en milieu aqueux très acidifié. Ceci est lié aux réactions irréversibles d'électrolyse de l'électrolyte en

milieu aqueux intervenant pour des plus faibles potentiels à cause des faibles surtensions des couples O_2/H_2O et H^+/H_2 sur la plupart des matériaux utilisés pour la fabrication de supercondensités.



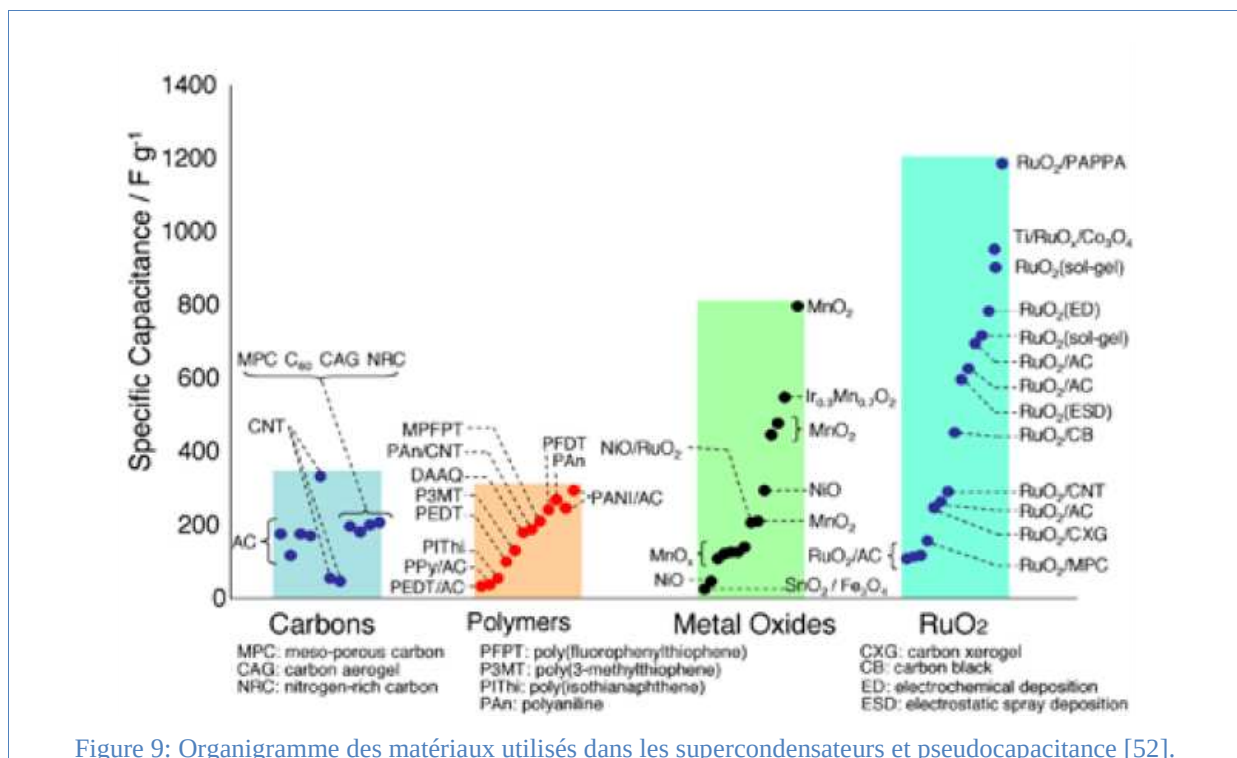
De plus, sachant que la conductivité ionique d'un électrolyte aqueux est de 0,8 S/cm et que celle d'un électrolyte en milieu organique est 50 fois moindre [4], l'électrolyte est un élément limitant pour ce système. La conductivité ionique d'un électrolyte aqueux augmente avec la concentration en acide jusqu'à une valeur limite puis diminue pour des concentrations très élevées à cause de la faible dissociation de l'acide à ces concentrations. Pour une densité spécifique d'acide sulfurique comprise entre 1,16 (4,7 mol/L) et 1,29 g/cm³ (5,3 mol/L), la conductivité spécifique est maximale et est supérieure à 0,765 S/cm [47], pour des valeurs de densité à l'extérieur de cette intervalle la conductivité spécifique est plus faible.

Finalement les supercondensités ont une densité d'énergie qui peut être jusqu'à 10^3 fois moindre comparée à celle des batteries (figure 1).

Les points forts du système carbone/carbone sont :

- 1) Des densités de puissance plus élevées que les batteries [11]. Il faut moins de temps à un système carbone/carbone, en comparaison d'une batterie plomb-acide, pour fournir la même puissance. Les temps de décharges d'un supercondensateur sont compris entre 1 à 30 secondes contre 0,2 à 10 heures pour une batterie au plomb [48].
- 2) Une durée de vie avoisinant quelques millions de cycles contre 500 cycles de charge/décharge en moyenne dans une batterie plomb-acide pour des décharges à 35% de la capacité maximale du système. Évidemment, il s'agit d'une valeur pour des performances maximales qui fluctuent essentiellement selon le type d'électrolyte et la plage de potentiel de fonctionnement.
- 3) Le rendement énergétique d'un supercondensateur est proche de 100% [48] alors que la masse active pour une batterie plomb-acide n'est utilisée qu'à 30% [49-51].
- 4) Le supercondensateur est plus léger et moins volumineux qu'un accumulateur à puissance égale (W) (figure 1).

Les différents types de surpercondensateurs proposés dans la littérature sont répertoriés sur les figures 8 et 9.



Les capacités les plus importantes sont obtenues à partir des supercondensateurs à oxydes métalliques. Ces oxydes possèdent en général plusieurs degrés d'oxydations ce qui engendre un comportement pseudocapacitif où les différentes réactions d'oxydoréduction se juxtaposent. En voltampérométrie cyclique, il en résulte un signal capacitif proche de celui du carbone. Les systèmes les plus performants sont actuellement les oxydes de ruthénium pouvant atteindre des capacités de l'ordre 1300 F/g [52]. Les oxydes de manganèse permettent également d'obtenir des valeurs élevées de capacités proches de 800 F/g et représentent un très bon compromis avec des performances optimales pour un coût minimisé [53, 54]. Les polymères conducteurs ont également été étudiés [55, 56].

1.3 Système asymétrique plomb carbone, ou hybride PbC®

1.3.1 Historique

Depuis le début des années 1990, une nouvelle génération d'accumulateurs est en cours de développement [57]. Il s'agit d'un dispositif asymétrique constitué d'une électrode faradique de dioxyde de plomb (positive), siège de réactions d'oxydation réduction, et d'une électrode capacitive de charbon actif identique à celle utilisé dans les supercondensateurs (négative). L'électrolyte de la batterie est une solution d'acide sulfurique concentrée. L'idée est d'associer un accumulateur classique au plomb à un supercondensateur dans le but d'obtenir des performances intermédiaires entre ces deux systèmes (figure 1). Le supercondensateur possède une puissance spécifique très élevée avec une durée de vie de plusieurs millions de cycles tandis que la batterie peut être assimilée à un réservoir énergétique avec une très grande densité d'énergie mais avec des temps de décharge de plusieurs heures.

En 1997, la société Joint Stock Company ESMA² a commercialisé les premiers accumulateurs hybrides $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$ [58]. En 2006, la société Axion Power³ a mis sur le marché à son tour une version améliorée du dispositif baptisé « e3 supercell » puis PbC® et récompensé⁴ en 2009 [59].

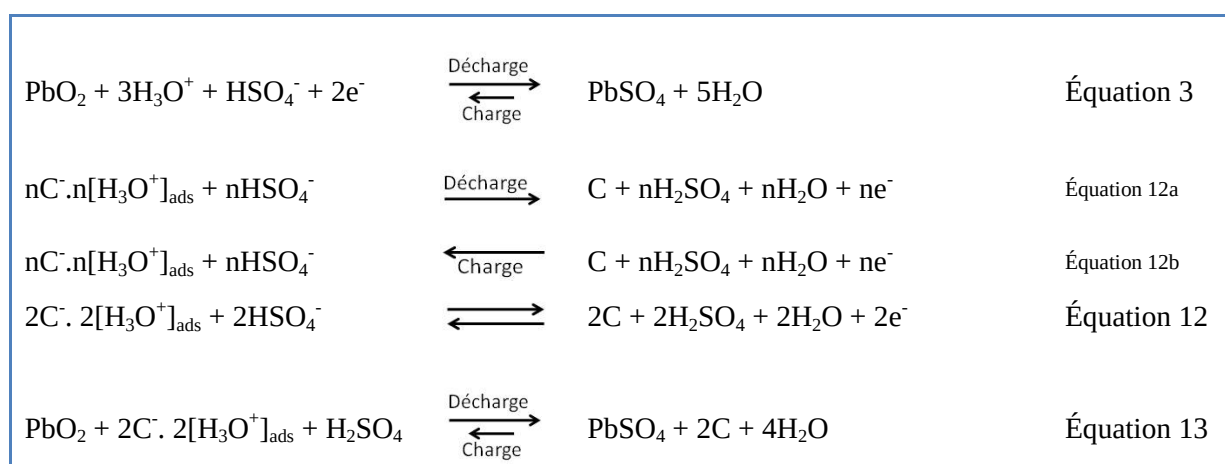
² <http://www.esma-cap.com>

³ <http://www.axionpower.com>

⁴ <http://green.autoblog.com/2009/02/05/axion-power-gets-800-000-grant-for-lead-carbon-electric-vehicle/>

1.3.2 Fonctionnement électrochimique

Dans l'acide sulfurique, $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ est le couple redox de l'électrode positive avec un potentiel électrochimique théorique de 1,12 V/ E_{MMS} [19] alors que l'électrode négative est le siège de stockage des ions de l'électrolyte dans la double couche électrochimique lors de la charge de l'accumulateur avec un potentiel de circuit ouvert pour l'électrode de carbone d'environ -0,2 V/ E_{MMS} dépendamment des fonctionnalités de surface des carbones, (équations 3 et 12) :



Typiquement une cellule hybride est composée d'une électrode de type accumulateur électrochimique et d'une seconde de type supercondensateur. Actuellement, la densité d'énergie des condensateurs électrochimiques les plus performants reste de 10% plus faible comparée à celle des batteries hybrides. La faible densité d'énergie des supercondensateurs est due aux raisons suivantes :

1) La quantité de charge d'une électrode de condensateur correspond aux charges adsorbées en *surface* et ce de manière électrostatique. Alors que pour une électrode d'accumulateur électrochimique, les charges sont liées au *volume* de matériau actif. Pour une électrode faradique, un nombre défini d'électrons est associé à un nombre de moles de matériau réduit ou oxydé.

2) La densité de charge est plus faible pour une électrode de supercondensateur en carbone activé comparée à une électrode positive de batterie au plomb. Pell et Conway estiment une *masse équivalente efficace* de 200 g de carbone pour fournir une mole d'électron alors que celle du PbO_2 est de 119 g/(mol e^-) [3]. C'est-à-dire qu'il faut une masse de carbone plus importante que celle du PbO_2 afin que les charges des deux électrodes du système

hybride puissent se compenser. Yu et Gao utilisent une masse de carbone trois fois plus importante que la masse de PbO_2 [6].

3) Dans un condensateur symétrique la borne négative atteint un potentiel cathodique maximal, et pour compenser les charges, la borne positive atteint elle aussi un potentiel anodique maximal. Un grand nombre de charges ioniques sont alors délocalisées sur chacune des électrodes. Alors la *concentration ionique* de l'électrolyte entre les électrodes diminue ainsi que sa conductivité. Ceci est d'autant plus vrai pour de faible volume en électrolyte et/ou à de faible concentration en ions. Car la conductivité ionique n'augmente plus au-delà d'une certaine limite. Pour des fortes concentrations, la conductivité se stabilise voir diminue.

Zheng a évalué trois systèmes hybrides pour leurs densités d'énergie théoriques maximales : soit deux en milieu organique que sont les systèmes carbone/ $\text{LiPF}_6\text{-EC :DMC/Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et carbone/ $\text{LiPF}_6\text{-EC :DMC}^5/\text{WO}_2$ puis un en milieu aqueux soit l'hybride $\text{Ni(OH)}_2/\text{KOH H}_2\text{O/carbone}$ [60]. Zheng établit que la densité d'énergie et que le potentiel atteint par l'électrode de carbone lors des cycles de charge décharge dépendent du rapport des masses des matériaux actifs des deux électrodes mais aussi de la masse de l'électrolyte. La densité d'énergie maximale théorique du système hybride est atteinte lorsque la capacité de l'électrode faradique est supérieure à celle de l'électrode capacitive.

Pour les systèmes hybrides en milieu organique, la concentration ionique de l'électrolyte est déterminante pour obtenir une densité d'énergie maximale. En termes de masse, les densités d'énergie maximales théoriques calculées par Zheng sont obtenues pour une proportion en masse d'électrolyte supérieur à la masse de l'électrode capacitive ou à celle de l'électrode faradique.

Pour les systèmes hybrides en milieu aqueux, la densité d'énergie maximale est principalement dépendante de la capacité spécifique de l'électrode de carbone. La masse de l'électrode de carbone doit être plus importante que celle de l'électrode faradique pour obtenir une densité d'énergie maximale. Dans une configuration où la capacité est plus importante pour l'électrode faradique que celle de l'électrode de carbone, alors la plage de potentiels parcourus lors des opérations de charge/décharge sera plus importante pour l'électrode capacitive afin de compenser les charges [3].

⁵ EC :DMC = carbonate d'éthylène : diméthyle carbonate.

Les voltampérogrammes de la figure 10 illustrent les calculs de Zheng [60]. À chaque instant, la charge de l'électrode capacitive (Q_c) doit être égale à la charge de l'électrode faradique (Q_{PbO_2}). La charge de l'électrode capacitive correspond au produit de sa masse (m_c en g) par sa capacité spécifique (C_c en F/g) et par l'écart de potentiel de l'électrode capacitive (V_c). La charge de l'électrode faradique correspond au produit de sa masse (m_{PbO_2}) par sa capacité spécifique (C_{PbO_2} en Ah/g). Ainsi, le moyen le plus efficace pour augmenter la densité d'énergie d'un système hybride en milieu organique est d'obtenir une fenêtre de potentiel de fonctionnement la plus large possible avec une forte concentration ionique. Tandis que pour un système hybride en milieu aqueux, la densité d'énergie maximale est atteinte pour la plus large fenêtre de potentiel de fonctionnement et pour une valeur de la capacité spécifique du carbone la plus élevée.

De manière générale l'influence de la tension de fonctionnement (U_{max}) peut être illustrée par la formule de l'énergie spécifique (E_{max}) de l'équation 14, [61] :

$$E_{max} = \frac{1}{2} (C \times U_{max}^2) \quad \text{Équation 14}$$

C désigne la capacité spécifique du système. L'augmentation de la fenêtre de potentiels de fonctionnement permet d'augmenter la densité d'énergie car l'énergie spécifique (E_{max}) varie avec le carré de la tension.

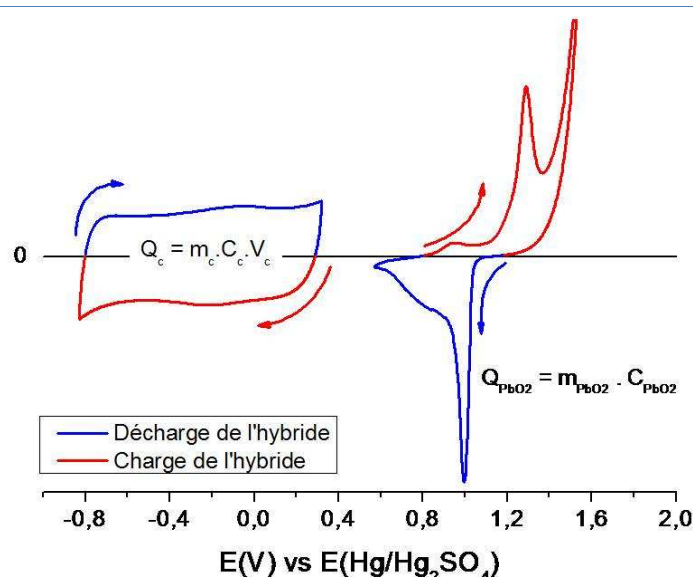


Figure 10: Voltampérogrammes d'une électrode capacitive de carbone et d'une électrode faradique de PbO_2 . Les deux électrodes ont été cyclées dans deux montages à 3 électrodes (électrode de travail, platine, référence) l'une après l'autre. Les intensités n'ont pas été normalisées ni à la masse ni à la surface.

En comparaison à l'accumulateur au plomb classique, la batterie PbC®, permet un rechargement plus rapide avec une durée de vie multipliée par 10. La force électromotrice, d'environ 1,5 V, est plus faible que dans le cadre d'une batterie au plomb conventionnelle. La dégradation de l'électrode et la sulfatation de la matière active à la borne négative sont évitées en raison du remplacement du plomb par le carbone.

1.3.3 Performances électrochimiques

Que ce soit de part l'architecture du système mais aussi au niveau des performances électrochimiques, l'hybride PbC® est plus proche d'une batterie plomb-acide qu'un supercondensateur carbone/oxyde métallique. La batterie PbC® cycle beaucoup moins longtemps mais possède une énergie spécifique supérieure (tableau 1) comparée au supercondensateur hybride carbone/oxyde métallique.

Comparée aux autres technologies batteries, telles que les batteries Li-ion, la batterie PbC® possède une énergie spécifique 2 à 3 fois moindre mais cycle trois fois plus longtemps et son prix (par kWh) est moindre.

	Wh/kg	Wh/L	Cycles	\$/KWh
Pb/PbO ₂ [1]	35	75	400	250
C/PbO ₂ [1]	20,5	40	1450	610
C/PbO ₂ [5]	11,7	-	3000	-
C/PbO ₂ [6]	32,2	-	4500	-
C/PbO ₂ [3]	-	-	8000	-
C/MnO ₂ [62]	10	-	195000	-
NiMH [1, 63]	45	80	600	500 - 900
Li ion [1, 63]	65	120	400	700 - 1200

Tableau 1 : Quelques valeurs caractéristiques des systèmes accumulateurs et supercondensateurs pseudocapacitifs.

1.4 Problématique : Amélioration de l'électrode positive du système PbC®

1.4.1 Postulats

1.4.1.1 Structure de la matière active : PbO_2

1.4.1.1.1 Modèle gel-cristal

Il existe principalement deux structures établies dans la littérature [16]. Le premier modèle expliqué par Pavlov [64, 65] repose sur la décomposition de la matière active en deux parties : l'une constituée d'un gel hydraté et l'autre de zone cristalline de dioxyde de plomb. Lors de la décharge les électrons provenant de la partie cristalline de PbO_2 permettent la réduction des molécules de $\text{PbO}(\text{OH})_2$ en $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et le maintien de la neutralité électronique est assuré par l'apport de protons de la solution d'acide à travers la porosité du gel. La forme réduite du gel en contact avec la solution d'acide sulfurique se décompose pour former de l'eau et du sulfate de plomb. Tandis qu'à l'intérieur de la partie gélifiée, la forme réduite du gel se déshydrate en PbO orthorhombique. La zone gélifiée est en équilibre avec la zone cristalline et l'électrolyte. Ainsi il y a une constante hydratation du PbO_2 en $\text{PbO}(\text{OH})_2$ ce qui a pour effet de réduire la masse active et apporte aussi une explication du phénomène d'autodécharge des batteries plomb/acide (figure 11a).

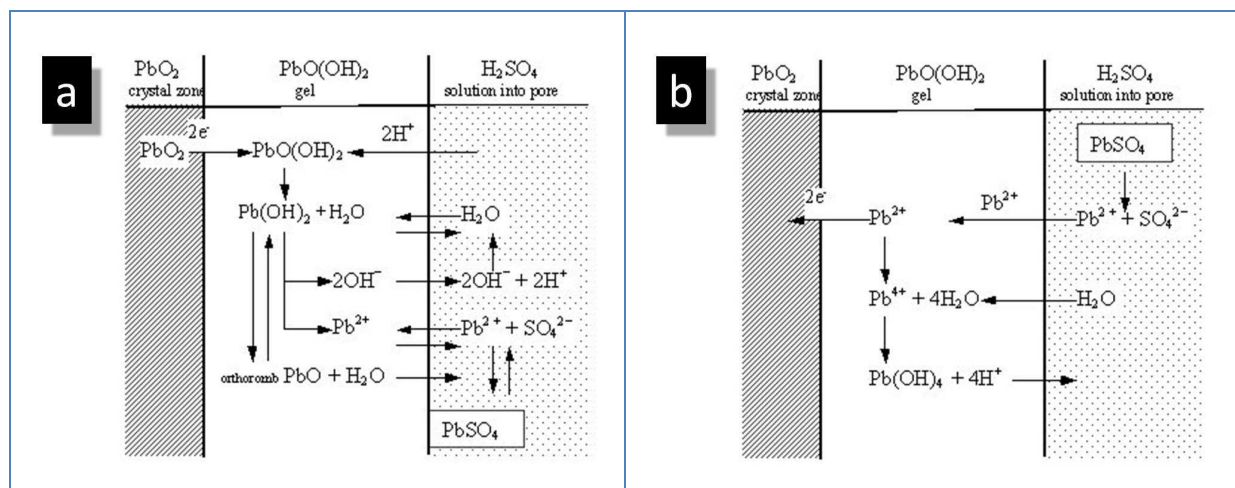


Figure 11: Les réactions élémentaires lors de la décharge (a) et de la charge (b) de la matière active [65].

En charge, PbSO_4 conserve une certaine concentration en cations Pb^{2+} en solution dans les pores de la couche de passivation. Il existe un équilibre avec les cations Pb^{2+} de la zone gélifiée. L'équilibre de la concentration en ions Pb^{2+} est assuré par le passage des ions Pb^{2+} de la solution acidifiée vers la zone gélifiée. Afin d'assurer l'électroneutralité du gel, l'eau réagit

avec les ions Pb^{4+} présents dans le gel pour former un nouvel hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_4$ et des protons qui migrent vers la solution (Figure 11b).

1.4.1.1.2 Modèle de Kugelhaufen

La seconde structure est celle de Kugelhaufen [66]. Dans cette modélisation la matière active est considérée comme des agrégats poreux de grains de PbO_2 soudés entre eux par un ou plusieurs cols. Les agrégats forment ainsi une structure électriquement conductrice. La conduction ionique et les échanges de matière pour la réduction et l'oxydation de la matière active sont permis grâce à la porosité disponible entre les grains [16].

1.4.1.2 Modes de défaillance de l'électrode positive de la batterie

Les principales causes de défaillances de l'électrode positive d'une batterie plomb/acide ou du système PbC° sont [16, 17] :

- 1) La perte de capacité liée à la formation de PbO qui freine les échanges électroniques entre la grille et la matière active.
- 2) L'augmentation de la taille des particules qui engendre un accès plus difficile au cœur des grains de matériaux actifs et l'augmentation de la « masse morte » due à la différence de volume entre les espèces réduites et oxydés lors des réactions de charge et de décharges (cf § 1.4.2.1).
- 3) Les phénomènes de ramollissement (softening), pelage (shedding), de stratification (pour des concentrations différentes en acide de bas en haut de l'électrode), et la sulfatation dure entraînent la chute de la capacité voir la mise hors service du système.

L'utilisation de porogènes pour l'augmentation de la conductivité, des réservoirs d'électrolyte, des additifs stabilisateurs de matière active, et des surfactants ainsi que l'effet de la pression ont déjà été proposés précédemment pour prévenir l'altération de l'électrode positive au cours des réaction de charge et de décharge [16, 17].

1.4.1.3 Corrosion du plomb dans H_2SO_4 et organisation de la couche de passivation

Les diagrammes potentiel-pH représentés ci après (figure 12) correspondent aux différents domaines d'existences ou de prédominances des différentes espèces pour le système plomb dans l'acide sulfurique pour une activité total des ions acides ($a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$), figure 12 a, et pour une activité correspondant à la limite basse des ions acides ($a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-7}$), figure

12 b. La limite basse de l'activité des ions sulfates dans la matière active d'une batterie plomb/acide a été calculée précédemment [32]. Cette limite est attendue à l'intérieur de la couche de corrosion, dans des zones où l'acide est épuisé et où des produits de corrosion alcalins sont présents tel que : PbO , Pb_3O_4 et $\alpha\text{-PbO}_2$.

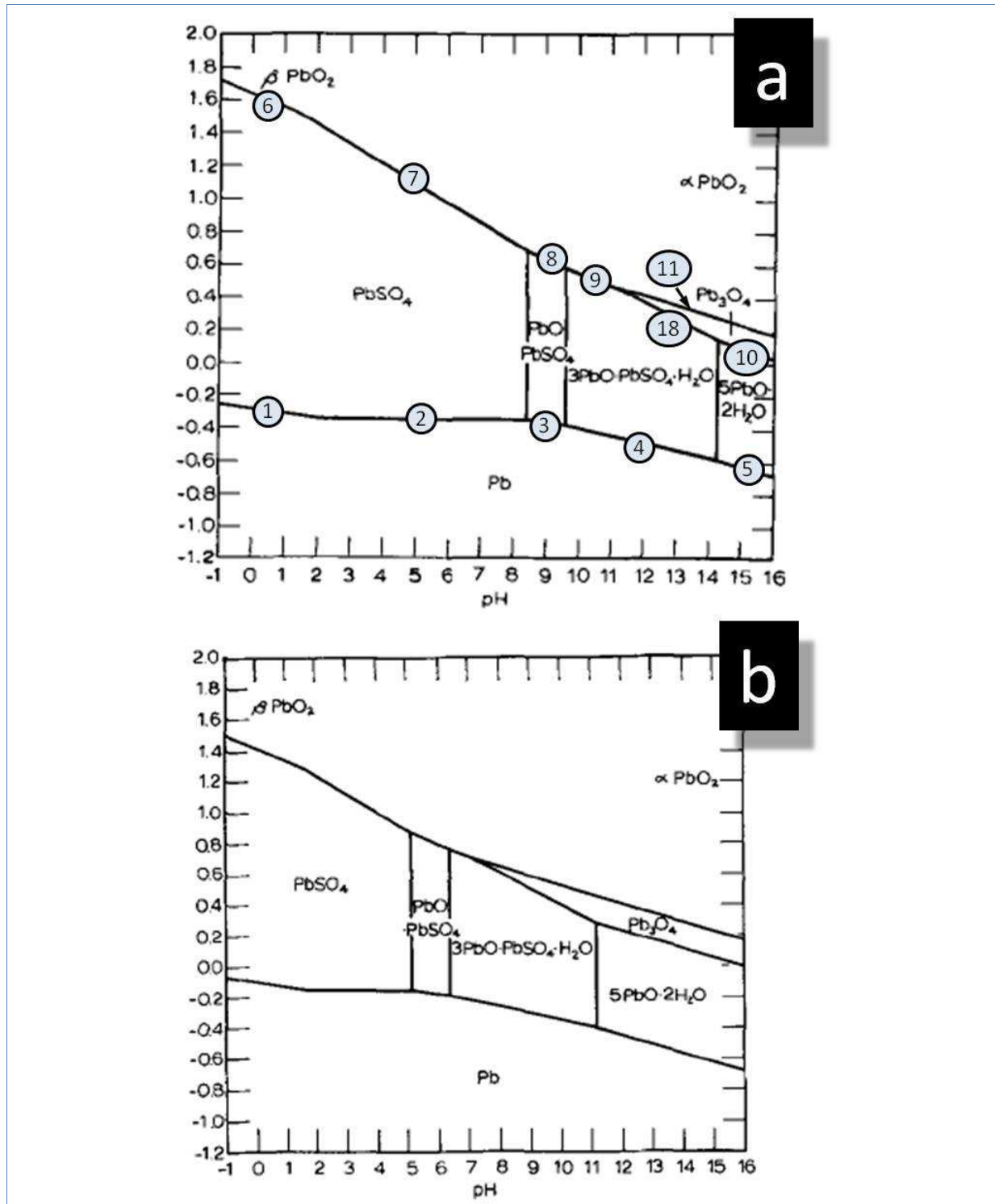


Figure 12 : Diagramme potentiel-pH du système $\text{Pb-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ pour une activité totale et une activité limitée à 10^{-7} des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} [32]. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène soit $E_{\text{ENH}} = -0,6158 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$.

Les potentiels de chaque couple redox correspondent à la réaction d'équilibre de l'équation 15 et sont résumés dans le tableau 3 :



Ces potentiels sont calculés selon l'équation 16 et sont résumés dans le tableau 3 :

$$E = \frac{1}{23,07.n} \times (x\Delta F_{\text{Ox}}^0 - x\Delta F_{\text{Red}}^0 - x\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^0) - \frac{0,0591m}{n} \text{pH} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^x}{a_{\text{Red}}^x} \quad \text{Équation 16}$$

Où ΔF_{Ox}^0 , ΔF_{Red}^0 , et $\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^0$ représentent respectivement les enthalpies libres de formation à 25°C de l'oxydant, du réducteur et de l'eau (tableau 3). a_{Ox}^x et a_{Red}^x correspondent respectivement aux activités en oxydant et en réducteur. Les coefficients x, y, m, n se réfèrent à l'équation 11 et correspondent respectivement aux nombres d'équivalents d'oxydant, de réducteur, de protons et d'électrons.

SO_4^{2-}	-177,34	PbSO_4	-193,89
HSO_4^-	-179,84	PbO.PbSO_4	-243,2
H_2O	-56,69	$3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$	-397,3
Pb_3O_4	-147,6	$5\text{PbO}.2\text{H}_2\text{O}$	-336,35
Pb_2O_3	-98,417	PbO	-45,05
$\alpha\text{-PbO}_2$	-51,94	$\beta\text{-PbO}_2$	-52,34

Tableau 2 : Enthalpies libres standards de formation en kcal/mole [32].

La phase solide Pb_2O_3 n'apparaît pas sur le diagramme potentiel-pH (figure 12), tant que les équilibres $\text{Pb}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ et $\text{Pb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ restent thermodynamiquement moins stables que les équilibres Pb/PbO , PbO/PbO_2 , $\text{PbO}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$ (tableau 2). Alors le Pb est plus facilement oxydé en PbO qu'en Pb_2O_3 , et PbO_2 plus facilement réduit en PbO qu'en Pb_2O_3 . Pb_2O_3 peut être formé à partir de PbO et PbO_2 son domaine d'existence est à l'intérieur de celui de PbO.

1	$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$ $E = -0,302 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a\text{HSO}_4^-$	11	$3\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,127 - 0,0591 \text{ pH}$
2	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ $E = -0,356 - 0,0295 \log a\text{SO}_4^{2-}$	12	$2\text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $E = 1,090 - 0,0591 \text{ pH}$
3	$\text{PbO.PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $E = -0,099 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0148 \log a\text{SO}_4^{2-}$	13	$\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $E = 2,270 - 0,177 \text{ pH} + 0,0591 \log a\text{SO}_4^{2-}$
4	$3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = 0,037 - 0,0443 \text{ pH} - 0,0074 \log a\text{SO}_4^{2-}$	14	$\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbO.PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,750 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log a\text{SO}_4^{2-}$
5	$5\text{PbO.2H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 5\text{Pb} + 7\text{H}_2\text{O}$ $E = 0,260 - 0,0591 \text{ pH}$	15	$2\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,480 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0147 \log a\text{SO}_4^{2-}$
6	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,628 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \log a\text{HSO}_4^-$	16	$3\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $E = 1,230 - 0,0591 \text{ pH}$
7	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,628 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log a\text{SO}_4^{2-}$	17	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = 2,790 - 0,236 \text{ pH} + 0,0886 \log a\text{SO}_4^{2-}$
8	$2 \text{PbO}_2 + 6\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{PbO.PbSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,422 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0147 \log a\text{SO}_4^{2-}$	18	$2\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3[3\text{PbO.PbSO}_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ $E = 2,010 - 0,148 \text{ pH} + 0,0443 \log a\text{SO}_4^{2-}$
9	$4\text{PbO}_2 + 10\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightarrow 3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,285 - 0,0739 \text{ pH} + 0,0074 \log a\text{SO}_4^{2-}$	19	$4\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 3[3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}] + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,605 - 0,1035 \text{ pH} + 0,0222 \log a\text{SO}_4^{2-}$
10	$5\text{PbO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 5\text{PbO.2H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,070 - 0,0591 \text{ pH}$	20	$5\text{Pb}_3\text{O}_4 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 3[5\text{PbO.2H}_2\text{O}]$ $E = 0,960 - 0,0591 \text{ pH}$

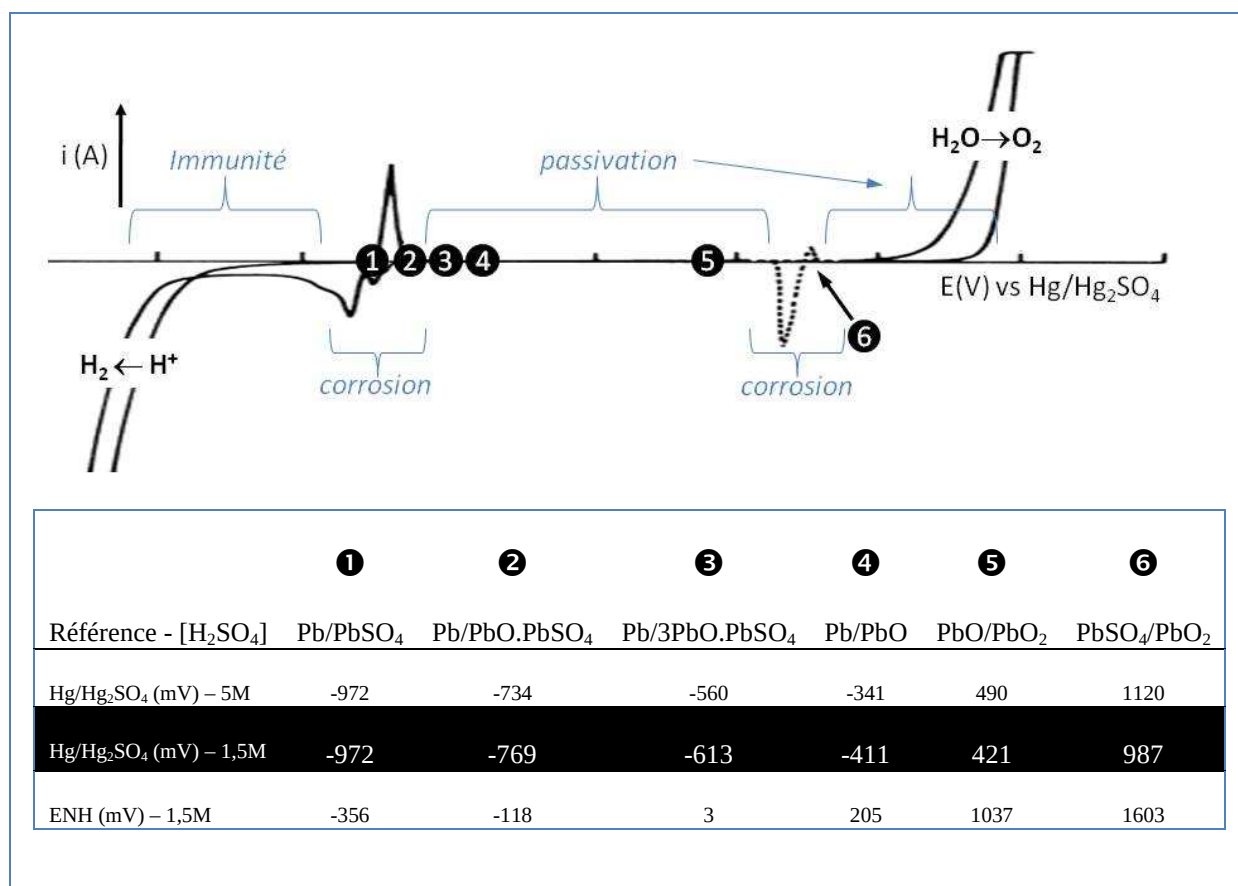
Tableau 3 : Équilibres et équations des potentiel redox du système Pb-H₂SO₄-H₂O [32].

Figure 13 : Voltampérogramme du plomb dans l'acide sulfurique, pour des pH proches de zéro jusqu'à plus négatifs, pour une vitesse de balayage de 40 mV/s [67].

Le voltampérogramme de la figure 13 représente les différentes réactions d'oxydation et de réduction du plomb dans l'acide sulfurique entre -2 et +2 V/E_{MMS} pour une vitesse de balayage en potentiel de 40 mV/s. Chaque pic de courant positif correspondant à une oxydation et chaque courant négatif correspondant à une réduction. Pour chaque pic, la surface délimitée entre la courbe et l'axe des abscisses, qui est fonction de la vitesse de balayage, permet de calculer la charge de chaque réaction d'oxydoréduction. Ainsi, il est possible de remonter à la quantité de matière pour chaque réaction connaissant le nombre de moles d'électrons mis en jeu et quelques paramètres physiques du matériau, tels que : la densité, la surface de l'électrode, la masse molaire. En utilisant ce principe, il est aussi possible d'estimer des épaisseurs atteintes par les phénomènes électrochimiques.

Les valeurs des potentiels résumés dans le tableau de la figure 13. Elles ont été calculées à partir des données répertoriées par Ruetschi [19]. Ces valeurs sont calculées par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ et prennent en compte les valeurs des activités de l'acide et de l'eau déterminées par Bullock [20] pour une concentration en acide sulfurique de 5 et 1,5 mol/L.

L'électrochimie du plomb en milieu acide sulfurique se décompose en cinq domaines (figure 13) :

1) **Le domaine d'immunité du plomb métallique** pour lequel aucun courant d'oxydation ni de réduction ne sont observés.

À des potentiels suffisamment négatifs, un courant de réduction est observé (figure 13). Ce courant est lié à la réduction des protons de l'acide qui engendre un dégagement gazeux de dihydrogène à la surface de l'électrode de plomb. Pour une solution non désaérée, la réduction du dioxygène dissout en solution s'ajoute au phénomène de réduction de l'électrolyte.

À des potentiels suffisamment positifs, un courant d'oxydation est observé (figure 13). Ce courant est lié à l'oxydation du plomb métallique en plomb divalent.

2) **Le domaine de dissolution du plomb métallique** en plomb divalent dans des composés sulfatés ou oxydés. Chacune de ces réactions produisent des électrons et génèrent un courant positif lors du balayage anodique (vers les potentiels positifs). Inversement, leurs réciproques génèrent un courant négatif lors d'un balayage cathodique (vers les potentiels négatifs).

Comme indiqué à la figure 12a, l'oxydation du plomb métallique conduit soit à la formation de PbSO_4 ($\text{pH} < 8$), soit à la formation de produit de corrosion mixtes de type $x\text{PbO}.\text{PbSO}_4$ ($8 < \text{pH} < 14$), soit à la formation de PbO ($\text{pH} > 14$).

3) **Le domaine de passivation** où une fine couche de produits de corrosion, insolubles et isolants, recouvre la surface du plomb. Ce domaine est situé à des potentiels supérieurs à celui de l'oxydation du plomb métallique et inférieur à celui de l'oxydation du plomb divalent. À ces potentiels, le courant observé est très proche de zéro, il n'y a plus ni d'échange électronique ni de réaction d'oxydoréduction possible. Cette couche permet donc de préserver le métal de la corrosion en théorie. Expérimentalement, il a été prouvé que cette couche de PbSO_4 est partiellement perméable à l'électrolyte avec un accès très limité des ions sulfates à travers cette couche protectrice. De ce fait le pH de l'électrolyte après passage de la couche de sulfate de plomb est moins acide et engendre la formation d'espèces mixtes de $\text{PbO}.\text{PbSO}_4$ (figure 13).

4) **Le domaine d'oxydation des ions divalents en dioxyde de plomb** - En théorie, au delà d'un certain potentiel, dépendamment de la concentration en acide ($> 0,987 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$, pour $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ M}$), toutes les espèces sont oxydés en dioxyde de plomb, soit $\alpha\text{-PbO}_2$ en milieu basique soit $\beta\text{-PbO}_2$ en milieu acide. Expérimentalement, en raison des différences de

conductivité de ces matériaux, il est très difficile d'oxyder à 100% les matériaux issus de la passivation du plomb. De plus, ces potentiels d'oxydation très proches de la réaction d'électrolyse de l'eau et du dégagement de dioxygène perturbent mécaniquement l'oxydation totale du plomb divalent en dioxyde de plomb.

5) Finalement, il existe un **second domaine de passivation** lorsque le plomb atteint son degré d'oxydation maximal. Le PbO_2 est la forme stable du plomb pour des potentiels très élevés ce qui permet notamment de produire de l'ozone à partir de l'oxydation de l'oxygène [68].

Remarque – Autour du pic de réduction du PbO_2 en PbSO_4 (6, figure 13), un pic d'oxydation est systématiquement observé en retour et qui est situé à un potentiel plus ou moins positif que le pic de réduction du PbO_2 en PbSO_4 dépendamment de la concentration en acide sulfurique utilisée [67]. Le PbSO_4 étant deux fois plus volumineux que PbO_2 , lors de la réduction du sulfate de plomb en dioxyde de plomb une partie du métal est alors découverte ce qui provoque une brusque oxydation du plomb métallique mis à nu, en sulfate de plomb.

L'organisation du film de passivation a été décrit par Ruetschi [32] et Pavlov [33] et est représentée selon les schémas de la figure 14. Initialement, un film de PbSO_4 est formé et croît jusqu'à une épaisseur critique, accompagné par une chute ohmique importante, les ions sulfates et hydroniums ne sont plus capables de pénétrer facilement à travers le film de PbSO_4 formé. Il existe alors deux interfaces ; la première est PbSO_4 /acide et la seconde est Pb/PbSO_4 . À cause du champ électrique engendré par la couche dense de PbSO_4 , qui se manifeste par une importante chute ohmique, les ions H^+ ont tendance à être repoussés des microcavités de l'intérieur du film de PbSO_4 tandis que les ions sulfates SO_4^{2-} , et OH^- issus de la dissociation des molécules d'eau, seront attirés. Ce transfert de charge a pour effet d'augmenter nettement le pH sous la couche de PbSO_4 . Le pH augmente rapidement au point que les ions OH^- sont capables d'oxyder ou d'hydrater le plomb soit en PbO soit en $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [32]. Ainsi l'organisation de la couche de passivation se décrit comme un empilement de couches dont les produits de corrosion insolubles précipitent selon leur domaine de prédominance indiqué dans le digramme potentiel-pH de la figure 12, c'est-à-dire que du métal vers la solution acide on observe la juxtaposition des composés se formant du milieu le plus basique vers le milieu le plus acide, tel que : $\text{Pb}_{\text{métal}} \rightarrow 5\text{PbO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*pH basique*) $\rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$ (*pH acide*) $\rightarrow$ Acide sulfurique.

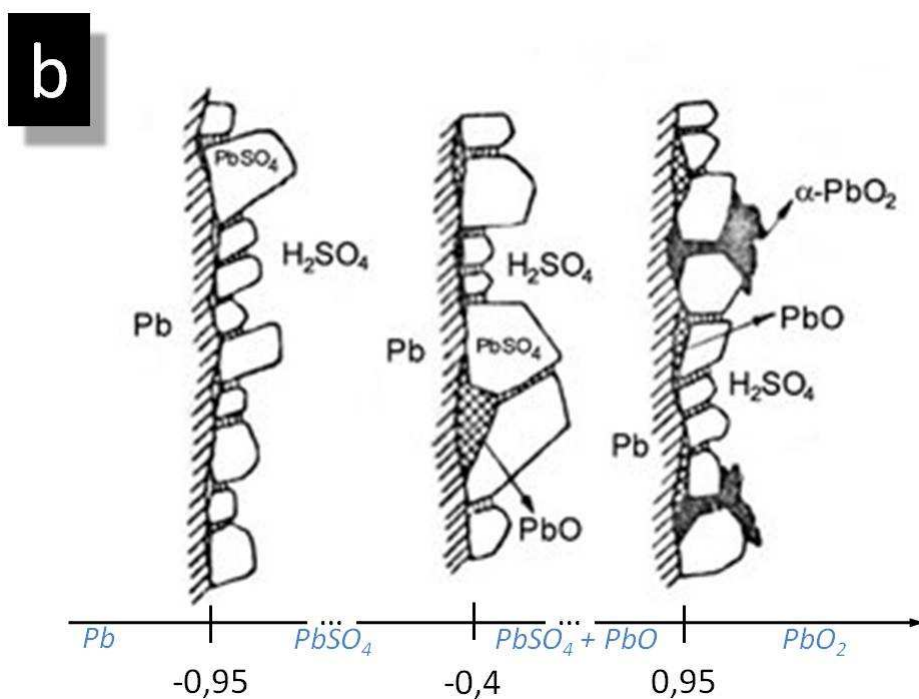
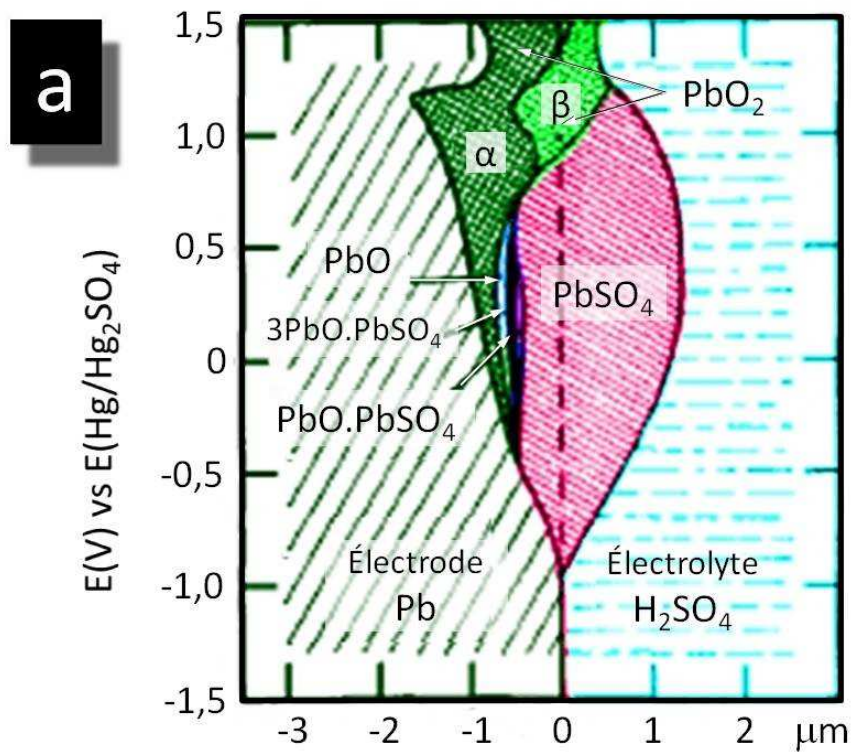


Figure 14: Schéma de l'organisation de la couche de passivation du plomb dans l'acide sulfurique en fonction du potentiel selon Ruetschi [32] et Pavlov [33, 65] respectivement en (a) et (b).

À des potentiels plus élevés, que ce soit à partir des informations du diagramme potentiel-pH (figure 12) ou à partir du voltampérogramme cyclique (figure 13), le PbO_2 est généré dans un premier temps à partir du PbO pour un potentiel plus cathodique comparé au potentiel d'oxydation du sulfate de plomb en dioxyde de plomb. Alors, le début de la phase de formation du PbO_2 a lieu à partir de la surface de plomb en dessous de la couche de PbSO_4 et non à l'interface PbSO_4 /acide. Pour un potentiel encore plus anodique, $\alpha\text{-PbO}_2$ se transforme en $\beta\text{-PbO}_2$ ou PbSO_4 s'oxyde directement en $\beta\text{-PbO}_2$. À des valeurs de potentiel plus élevées, tout le dioxyde de plomb est transformé sous la forme allotropique β .

1.4.2 Améliorations apportées au collecteur de courant

Depuis plusieurs dizaines d'années de nombreux efforts et travaux sont réalisées afin de minimiser la corrosion du collecteur de courant des batteries au plomb [69, 70]. La tenue en corrosion est un facteur primordial dans l'élaboration d'un collecteur de courant car elle influence directement la longévité et les performances électrochimiques de la batterie. Plusieurs approches ont été utilisées jusqu'à maintenant pour minimiser la corrosion du plomb, comme la mise au point d'alliages plus performants [71], l'amélioration des techniques telles que l'électroformage [72], l'addition d'inhibiteurs de corrosion dans l'électrolyte [73] ou le recouvrement du métal par un polymère conducteur [10, 74, 75]. D'autres études ont été réalisées en remplaçant les grilles de plomb utilisées comme collecteur par d'autres matériaux tels que l'Ebonex [76-78], le titane [79-91], le carbone vitreux [92-94], la mousse de carbone [95], ou le graphite [96] dans le but d'étudier également les performances des batteries ou plus particulièrement le comportement électrochimique du PbO_2 en s'affranchissant de la participation du collecteur de plomb [97].

Le choix du plomb comme collecteur de courant - Hormis le *prix* peu dispendieux du plomb, le principal intérêt pour l'utilisation de ce matériau comme collecteur de courant dans une batterie utilisant de l'acide sulfurique réside dans l'*autoprotection* de ce métal vis à vis de la corrosion par la passivation du plomb sous la forme de sulfate de plomb insoluble dans l'acide sulfurique concentré. Finalement, la prise en compte des *contraintes industrielles* a conduit à choisir un mode de modification adapté au processus de fabrication des grilles collectrices de courant comme l'électropolymérisation d'un revêtement organique conducteur.

Dans la littérature, quelques travaux ont été réalisés utilisant la polyaniline dans les batteries au plomb comme matériau actif d'anode par greffage sur du polypropylène ou par

électrodéposition sur graphite [98-100]. Dans d'autres cas, la polyaniline est utilisée comme revêtement protecteur contre la corrosion des grilles de plomb, permettant d'alléger considérablement la masse du collecteur et ainsi augmenter la densité d'énergie spécifique massique et volumique [10, 101], (§ 1.4.4).

Bien que le mécanisme de protection de la polyaniline contre la corrosion des métaux passivables soit assez bien compris dans le cas d'utilisation statique, notamment pour l'acier [102-113], le rôle de la polyaniline vis à vis de l'évolution de la couche de passivation sur plomb en milieu acide sulfurique dans le cas des batteries au plomb n'est pas encore clairement établi. De plus les précédents travaux réalisés montrent qu'il est assez difficile de maîtriser l'électrodéposition de polyaniline en solution d'acide sulfurique [74], sans doute grâce à la très bonne stabilité du sulfate de plomb qui est insoluble dans ce milieu.

L'amélioration des performances de l'électrode positive de la batterie hybride carbone / H_2SO_4 / PbO_2 est l'objectif principal du projet de thèse. L'élaboration d'un collecteur de courant résistant à la corrosion permettra de tester quantitativement les performances du dioxyde de plomb utilisé comme matériaux actif.

Les apports technologiques présentés dans cette thèse, concernant la modification d'un collecteur de courant en plomb, sont principalement dédiés à la polymérisation électrochimique de la polyaniline et à ses propriétés anticorrosives appliquées aux batteries plomb-acide ou PbC®. Ces apports sont :

La préparation de la surface de plomb par polissage électrochimique – Cette méthode, non utilisée par les auteurs précédemment cités, nous a permis d'obtenir des surfaces homogènes afin d'électropolymériser la polyaniline à la surface du plomb (§ 2.3.2). De plus, l'amélioration de la tenue à l'oxydation du métal, suggérée dans la littérature [114], a été confirmée à partir de mesures de polarisation (§ 4.3.1.1).

L'effet inhibiteur de l'aniline contre la corrosion du plomb en solution d'acide sulfurique – Bien que les propriétés inhibitrices de l'aniline soient déjà répertoriées dans la littérature (tableau 6, § 3.1), aucun document spécifique aux propriétés inhibitrices de l'aniline contre la corrosion du plomb en solution d'acide sulfurique n'est répertorié. Cet effet permet d'expliquer que l'électropolymérisation de la polyaniline à la surface du plomb est favorisée vis-à-vis de la passivation du métal en milieu acide sulfurique (§ 3.1).

La polymérisation de polyaniline avec ou sans greffage – La polymérisation électrochimique de la polyaniline à la surface d’une électrode de plomb électropoli a été étudiée. La modification électrochimique de la surface de plomb électropoli à partir du *sel de p-phenylènediazonium* constitue une voie originale pour la préparation de films de polyaniline à la surface du métal (chapitre 5). Les *compositions des couches protectrices* obtenues avec ou sans étape préliminaire de greffage seront discutées au chapitre 4 et 5, ainsi que leur *performances en corrosion* évaluées à partir de *mesures de polarisation*, avant et après des *tests de stabilité* en cyclage.

1.4.3 Améliorations apportées à la matière active : le dioxyde de plomb

L’agglomération des particules de PbO_2 au cours des cyclages (équation 5) entraîne une augmentation de la matière inactive et une diminution des performances de la batterie [22-25, 29, 115]. La mise au point de synthèses innovantes de réseaux nanostructurés en trois dimensions afin de résoudre les problèmes d’accessibilité de la matière active et de permettre une augmentation de la densité d’énergie et de puissance ont été étudiées précédemment. Cette approche, en particulier la nanostructuration de PbO_2 , utilisé comme matériau actif à l’électrode positive pour les systèmes hybrides plomb carbone, a déjà fait l’objet de recherches dans le cadre d’une précédente thèse [11, 116].

Actuellement, et dépendamment du type de collecteur utilisé, la matière active de la borne positive n’est utilisée qu’à 40 % dans le meilleur des cas [30]. Plusieurs types de dioxyde de plomb élaborés dans les premiers mois de ma thèse au LGMPA de Nantes avec la collaboration d’Azzédine Bensalem⁶ et de Fabien Capon⁷ ont été testés par électrochimie sous forme de pâte composite (PbO_2 – noir de carbone – téflon) sur des collecteurs conventionnels (alliage Pb-Ca) de batteries plomb acide. Ces premières mesures qualitatives bien que prometteuses au niveau de leurs performances se sont montrées très limitées pour les longs cyclages à cause de la forte corrosion du collecteur de courant. En effet, les tests de cyclage n’ont pu être réalisés que pour une centaine de cycles entre 1 et 2 V par rapport à l’électrode de référence Ag/AgCl pour une vitesse de balayage de 10 mV/s dans 1,5 M H_2SO_4 . Les résultats obtenus sont résumés au chapitre 6.

⁶ Professeur Azzédine Bensalem, Chimie du Solide et Inorganique, Long Island University, Brooklyn, NY.

⁷ Maître de conférence Fabien Capon, Sciences et Génie des Surfaces, Ecole des mines de Nancy.

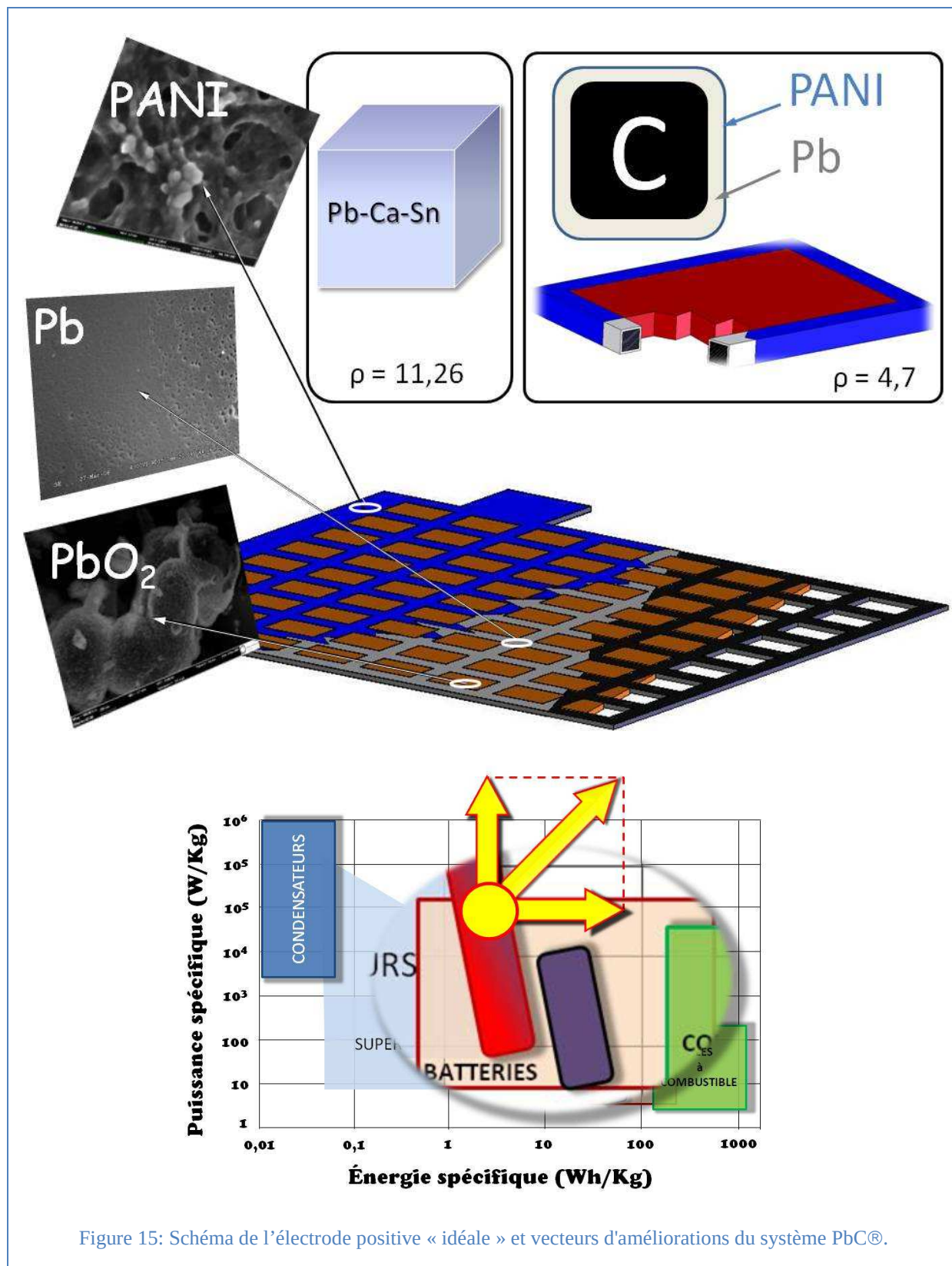
1.4.4 Solutions proposées pour améliorer l'électrode positive

(Collecteur + matière active)

Nous proposons les améliorations décrites précédemment (§ 1.4.2 et § 1.4.3) afin d'augmenter l'accessibilité de l'électrolyte à la matière active et d'accroître à la fois la densité d'énergie et la puissance spécifique.

Ces modifications sont suggérées pour augmenter la durée de vie de la batterie en améliorant la tenue en corrosion des collecteurs de courant, et diminuer la masse embarquée en utilisant des collecteurs composites métal / polymère. On peut aussi envisager la mise au point de collecteurs composites carbone / plomb / polymère, où 100 μm plomb serait déposé sur une grille de carbone d'une épaisseur de 1 mm et 100 nm de polyaniline serait déposée sur le film de plomb afin de réduire considérablement la masse du collecteur [10].

Le schéma de la figure 15 illustre l'électrode positive « idéale » pour une batterie hybride (ou une batterie classique plomb / acide) que l'on souhaite développer pour des conditions de fonctionnement agressives ; soit 2 V par rapport à la référence AgAgCl dans de l'acide sulfurique 5 M.



Les batteries VRLA étant plus récentes, nous prendrons en compte la valeur de $11,26 \text{ g/cm}^3$ qui correspond à la densité des grilles collectrices de courant pour les alliages de plomb/calcaium/étain avec 0,07% en masse de calcium et 0,7% en étain.

Les grilles composites collectrices de courant proposées sont constituées d'une âme en carbone recouvert par un dépôt de plomb de $100 \mu\text{m}$ puis par un dépôt de polyaniline de $1 \mu\text{m}$ (figure 15). L'épaisseur de la grille composite est de $1,21 \pm 0,14 \text{ mm}$. Les densités associées au carbone, au plomb et à l'aniline sont respectivement égale à $1,77$, $11,35$ et $1,0217 \text{ g/cm}^3$. La densité du carbone ($\rho = 1,77 \text{ g/cm}^3$) correspond à un carbone pyrolytique SG-202 avec une résistance spécifique de $17 \mu\Omega\cdot\text{m}$, une résistance à la flexion de $37,9 \text{ MPa}$, une résistance à la compression $89,6 \text{ MPa}$ et une résistance à l'élongation de $27,6 \text{ MPa}$. La densité obtenue pour ce type de grilles composites et collectrices de courant est de $4,7 \text{ g/cm}^3$ soit 2,4 fois moins dense qu'une grille classique issue des batteries VRLA.

Les pourcentages des masses associées aux grilles de plomb collectrices de courant ont été estimé à 15% et 28% de la masse totale de la batterie, respectivement pour une batterie de type acide plomb et une batterie de type PbC® (Annexe 1). Le rapport des densités des grilles conventionnelles en plomb sur la densité des grilles composites carbone/plomb/PANI proposées est de 2,4. La diminution de la masse totale du dispositif est estimée à 9% et 16% respectivement pour une batterie de type acide plomb et une batterie de type PbC®. Ainsi l'élaboration d'une grille composite carbone / plomb / PANI conduirait à l'amélioration des performances de la batterie en termes de densité d'énergie et de puissance (le tableau 4).

	Pb/H ₂ SO ₄ /PbO ₂		PbC®	
	G _{plomb}	G _{composite}	G _{plomb}	G _{composite}
Énergie (Wh/kg)	35	38	20	23
Puissance (W/kg)	50	55	2000	2320

Tableau 4 : Amélioration des performances en terme de puissance et d'énergie des systèmes batterie plomb acide ou PbC® après remplacement des collecteurs de courant par un matériau composite carbone/plomb/PANI.



CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

CHAPITRE 2

Matériel et méthodes

2.1 Introduction

Le chapitre Matériel et Méthodes résume l'ensemble des produits utilisés, leurs références, leurs préparations et conditionnement. La préparation des échantillons y est également indiquée ainsi que les différents procédés de synthèses et de caractérisations électrochimiques, ou physiques.

Les appareillages utilisés sont référencés dans ce chapitre avec leur désignation technique : fournisseurs et paramètres expérimentaux. Un bref résumé du principe de fonctionnement de chaque méthode est fourni pour chacun des appareils.

Ce chapitre a pour fonction de permettre au lecteur de retrouver facilement les références utilisés, les méthodes de préparations et les données techniques liés aux appareillages.

2.2. Produits

2.2.1 Aniline

L'aniline commerciale (ACS 99+%, Alfa Aesar, 91,13g/mol, 1,0217 g/cm³) est distillée sous vide en utilisant le montage de la figure 16. La température d'ébullition de l'aniline est de 184°C, le vide permet d'abaisser cette température. Le liquide à distiller est maintenue à faible ébullition et doit être surveillé afin d'éviter tout risque d'emballement de la réaction (utiliser de la pierre ponce ou un agitateur magnétique selon le montage). L'utilisation de laine de verre pour calfeutrer la colonne de distillation est une bonne astuce pour conserver une chaleur homogène le long de la colonne. L'aniline distillée est conservée dans un flacon étanche, sous azote, à l'obscurité au réfrigérateur. L'aniline réagit très rapidement avec la lumière et la chaleur accroît sa vitesse de dégradation. L'aniline pure est incolore. Si elle jaunit ou atteint une couleur rougeâtre alors il ne faut pas utiliser le produit en l'état mais le distiller.

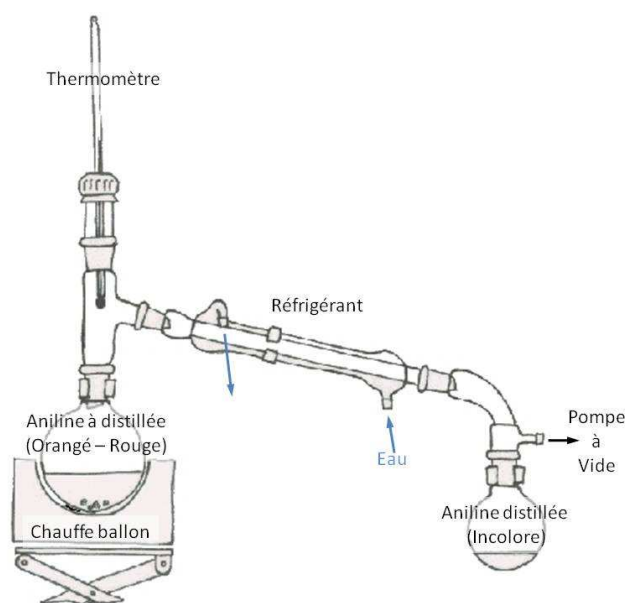


Figure 16 : Schéma de la distillation sous vide de l'aniline.

2.2.2 Récapitulatif des produits et fournisseurs

Article	Description	Fournisseur
Acide acétique glacial	99,7%, 1,05 g/cm ³ , 17,45 M	EMD CAS 64-19-7
Acide chlorydrique	37%, 1,2 g/cm ³ , 11,84 M, 36,46 g/mol	Sigma Aldrich CAS 7647-01-0
Acide nitrique	68 - 70%, 1,42 g/cm ³ , 15,9 M	Fisher Scientific CAS 7697-37-2
Acide sulfurique	95 - 98%, 1,84 g/cm ³ , 18 M	Fisherbrand CAS 7664-93-9
Aniline	99,5+%, 93,13 g/mol, 1,0217 g/cm ³	Alfa Aesar CAS 62-53-3
Eau oxygénée	30%, ACS ⁸	EMD H ₂ O ₂ CAS 772-84-1 H ₂ O CAS 7732-18-5
Hydroxyde de sodium	≥ 97%, ACS, pastilles, 40 g/mol	Sigma Aldrich CAS 1310-73-2
Nitrate de cuivre (II)	99,5%, 241,60 g/mol, 2,05g/cm ³	Merck 10031-43-3
Nitrate de plomb (II)	99,5%, 331,21 g/mol	Prolabo CAS 10099-74-8
Nitrite de sodium	99,99+%, 69 g/mol, 2,168 g/cm ³	Sigma Aldrich CAS 7632-00-0
Noir de carbone	Printex L6, (BET ⁹) 250 m ² /g, (OAN ¹⁰) 123 mL/100g	Degussa Evonik Industries
Para-phénylènediamine	97%, 108,14 g/mol	Alfa Aesar CAS 106-50-3
PbO ₂	≥ 97%, 239,19 g/mol, β-PbO ₂	Merck CAS 1309-60-0
Persulfate d'ammonium	≥ 98%, 228,20 g/mol	Sigma Aldrich CAS 7727-54-0
Plomb (tige)	99,95%, Ø ¹¹ = 6,35 mm, L ¹² = 100 mm ¹³	Goodfellow

⁸ ACS = American Chemical Society, (pureté entre 95 et 99,9%).⁹ BET = *Méthode* de Brunauer, Emmett et Teller.¹⁰ OAN = Oil Absorption Number, mesure de la capacité à absorber du liquide.

		LS329569 SDS
Polyvinylpyrrolidone	Masse molaire moyenne en poids de 24000 g/mol	Sigma Aldrich CAS 9003-39-8
Poudre de fer	99.9 %, $\varnothing < 10$ micron,	Alfa Aesar
Téflon (tube)	L = 60 mm, $\varnothing_{\text{int}} = 6,35$ mm, $\varnothing_{\text{ext}} = 10$ mm	Goodfellow FP307975
Tétraacétate de plomb (IV)	95%, stabilisé, 443,38 g/mol	Acros organics CAS 546-67-8
Titane (feuille)	99,7%, épaisseur = 0,25mm	Sigma Aldrich CAS 7440-32-6
Titane (grille)	L x l ¹⁴ = 150x150 mm, épaisseur = 0.076 mm	Alfa Aesar 800-343-0660

Tableau 5 : Récapitulatif de matériaux et produits chimiques utilisés.

2.3. Échantillon

2.3.1 Plomb brut

Pour toutes les expériences, une tige de plomb d'une longueur comprise entre 3 et 5 mm (99,95%, Goodfellow), insérée dans un tube de téflon (L = 60 mm, $\varnothing = 6,35$ mm, Goodfellow) a été utilisée comme électrode de travail. La surface active géométrique est de $0,317 \text{ cm}^2$, (figure 17). Le contact électrique est assuré avec un fil de titane ($\varnothing = 0.076$ mm, Alfa Aesar) brasé au plomb ou à l'étain. Le montage utilisé pour le polissage électrochimique est précisé à la figure 18.

¹¹ $\varnothing$ = diamètre, $\varnothing_{\text{int}}$ = diamètre intérieur, $\varnothing_{\text{ext}}$ = diamètre extérieur.

¹² L = longueur.

¹³ mm = millimètre.

¹⁴ l = largeur.



Figure 17: Photographies des cellules et électrodes utilisées.

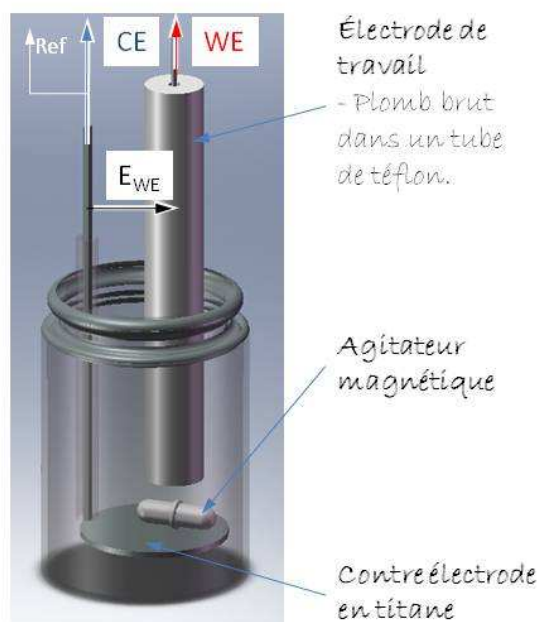


Figure 18 : Montage utilisé pour le polissage électrochimique.

2.3.2 Plomb électropoli

À cause de sa ductilité, le polissage mécanique du plomb est difficile dû aux inclusions de fines particules d'abrasif dans le métal qui engendrent la contamination de l'électrode et affectent la reproductibilité des expériences (figure 19b). Dans le but d'obtenir une bonne reproductibilité des différents dépôts de polyaniline, les électrodes ont été électropolies [114, 117]. Les irrégularités de la surface sont nivelées par la dissolution anodique des pointes de courant lesquelles ont une densité de courant supérieure aux surfaces planes voisines [90, 118].

Suivant la méthode de préparation décrite par Hernaez et al. [114], une densité de courant¹⁵ de 379 mA/cm^2 a été appliquée pendant 10 minutes entre une électrode de plomb brut et une contre électrode en titane parallèle à la surface du disque de plomb avec une constante agitation magnétique (figure 18). Plusieurs solutions de polissage ont été testées avec des volumes variables en acide nitrique, acide acétique, eau oxygénée et éthanol afin d'obtenir une surface de plomb la plus homogène possible. L'acide nitrique permet d'accroître la conductivité ionique du milieu, l'eau oxygénée permet l'oxydation du plomb métallique et l'acide acétique est utilisé afin de complexer les cations divalents, Pb^{2+} , formés pendant l'oxydation, en acétate de plomb. Ces acides sont dilués dans de l'éthanol (95%) et non de l'eau pour limiter la formation d'oxyde en surface et favoriser le nivelage anodique à la gravure.

Les surfaces obtenues pour chacun des électrolytes ont été observées par microscopie électronique à balayage et la surface la plus homogène a été obtenue pour un mélange de 0,6 mL en acide nitrique (68-70%), 2 mL en eau oxygénée (30%), 4 mL en acide acétique (99,7%) et 24 mL en éthanol (95%), (figure 19e).

¹⁵ Soit un courant de 120 mA pour une surface d'électrode de $0,317 \text{ cm}^2$.

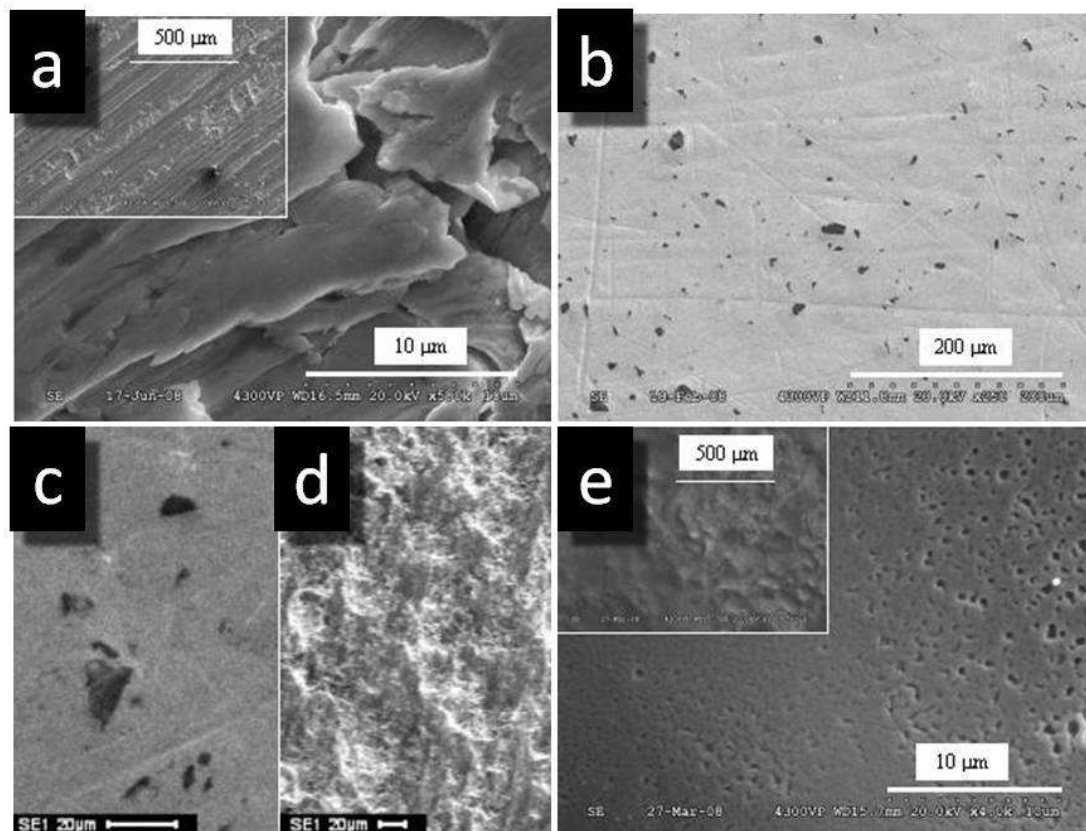


Figure 19: Cliché MEB en électron secondaire d'une surface de plomb brut sans aucun traitement (a). Après polissage mécanique (b) et après passage aux ultrasons dans l'éthanol (c) ou l'eau (d). Après polissage électrochimique (e).

2.3.3 Électrolytes

Les densités rencontrées habituellement pour les électrolytes des batteries plomb-acide [119] et PbC® [6] sont comprises entre 1,24 et 1,30 g/cm³ soit une concentration moyenne de 5 mol/L.

Précédemment, le dopage-p de la polyaniline électropolymérisée à la surface du plomb a été testé dans des solutions d'acide sulfurique avec des concentrations de 0,5 mol/L [120] ou molaire [10] par d'autres laboratoires.

Dans cette thèse, l'ensemble des travaux concernant l'élaboration des collecteurs de courant, soit la modification de la surface de plomb par la polyaniline, ont été réalisés avec une solution d'acide sulfurique d'une concentration de 1,5 mol/L. De plus, des travaux antérieurs avaient été réalisés, dans nos laboratoires sur la même thématique (c.-à-d. Hybride PbC®), en utilisant une concentration en acide sulfurique de 1,5 mol/L [121]. Nous avons

donc choisi de conserver cette concentration dans le but de comparer nos résultats avec ceux relevés dans la littérature.

Les études réalisées sur les électrodes de PbO_2 , détaillées au chapitre 6, ont été réalisées dans une solution d'acide sulfurique d'une concentration de 3 mol/L. Ces résultats concernent exclusivement les résultats préliminaires effectués durant les 4 premiers mois de la thèse.

2.4 Appareillage

2.4.1 Potentiostat/galvanostat

LGMPA (Nantes, VMP2), UQAM (Montréal, VMP3) - Les études électrochimiques ont été réalisées avec des potentiostat/galvanostats multivoies VMP2, VMP3 (Biologic). Les VMP2 et 3 peuvent être utilisés sur des plages de courant comprises entre 1 nA et 40 A avec une résolution pouvant atteindre jusqu'à 760 pA. Il est possible d'y ajouter différents modules permettant d'atteindre jusqu'à 80 A. Il est aussi possible d'y ajouter une voie bas-courant pouvant mesurer des intensités de l'ordre du nanoampère avec une résolution de 100 fA. Les VMP peuvent être utilisés en tension sur un intervalle réglable de 20 V (0 à 20V ou $\pm 10\text{V}$) avec une résolution haute de 5 μV et basse de 300 μV respectivement pour un intervalle de 200 mV et 20 V. Le temps d'acquisition des données est de 20 μs . La gamme de fréquences pouvant être utilisée en impédance est comprise entre 1 μHz et 1 MHz. Ces potentiostats sont pilotés par ordinateur via le logiciel EcLab® (Biologic).

Ec-Lab® est le logiciel utilisé pour contrôler les potentiostats multivoies (VMP) où chaque canal peut être contrôlé indépendamment des autres. Certains des paramètres d'enregistrement peuvent être modifiés en cours d'acquisition, tels que la vitesse de balayage ou les bornes limites de tension. Il est possible de piloter le potentiostat/galvanostat à partir de plusieurs ordinateurs équipés du logiciel Ec-Lab® via un réseau intranet (soit sur chaque poste du réseau du laboratoire) ou internet (soit à domicile). Les protocoles sont chargés et lancés à partir de l'ordinateur. Les données sont mémorisées temporairement au niveau du potentiostat (VMP) puis transférées à l'ordinateur pour y être stockées. Ec-Lab® permet de paramétrer un protocole, de visualiser en direct les résultats des manipulations et est composé de nombreux outils pour le dépouillement, l'analyse et le traitement des résultats.

Les méthodes utilisées avec cet appareil sont décrites dans le paragraphe : *Procédés électrochimiques*.

UQAM (Montréal) – Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées avec le potentiostat/galvanostat multivoies SI1480 (Solartron Instruments) à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence piloté par ordinateur dont les paramètres électrochimiques sont contrôlés par le logiciel DC Corrware (Scribner Associates, version 2.8d). Le logiciel Zview software (Scribner Associates, version 2.8d) a été utilisé pour analyser les données d'impédance électrochimique.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage (SEM)

UQAM (Montréal) - Les images ont été obtenues, soit par électrons secondaires soit par électrons rétrodiffusés, et ont été numérisées à l'aide d'un microscope Hitachi S4300E/N équipé d'un canon à effet de champs (FEG-SEM). Cet appareil fonctionne à pressions variables permettant d'effectuer des analyses et observations à vide poussé, intermédiaire ou à pression atmosphérique. Lors de nos analyses la pression dans la chambre était toujours inférieure à 10^{-3} Pa, avec une tension d'accélération des électrons pouvant atteindre 30 keV. Les analyses chimiques ont été réalisées à l'aide d'une microsonde par spectrométrie en dispersion d'énergie des rayons X.

LGMPA (Nantes) – Les images ont été obtenues, soit par électrons secondaires soit par électrorétrodiffusés, et ont été enregistrées à l'aide du microscope Leo *Cambridge Stereoscan S440* équipé d'un spectromètre EDS Oxford Isis utilisé pour les analyses chimiques. La pression dans la chambre d'analyse était toujours inférieure à 10^{-3} Pa lors des analyses. Les données sont récoltées et analysées avec le logiciel INCA (Oxford Instrument). D'autres analyses par spectrométrie en sélection de longueur d'onde (WDS) ont été réalisées à l'aide du microscope *MERLIN* (Carl Zeiss) équipé d'un canon à effet de champs (FEG-SEM).

La microscopie électronique de balayage consiste à l'excitation d'un échantillon par des électrons extraits d'un filament chauffé à haute température et accélérés par des anodes extractrices puis déviés par une série de condensateurs. L'interaction électron-matière engendre l'émission d'électrons ou de photons.

Le *détecteur d'électrons secondaires* mesure les électrons secondaires issus des interactions inélastiques. Une partie de l'énergie des électrons primaires est transmise aux

électrons de conduction ou de valence et provoque leurs éjections du matériau. Ce sont des électrons à faible énergie qui donnent des informations qualitatives sur le relief de l'échantillon (image). Plus la luminosité est importante et plus la zone observée est en relief. Les courants utilisés étaient compris entre 50 et 150 pA afin de minimiser le diamètre de faisceau incident pour une meilleure résolution.

Le *détecteur d'électrons rétrodiffusés* détecte les électrons issus des collisions élastiques avec les noyaux des atomes du substrat. De même énergie et de même direction que les électrons primaires, ils sont plus énergétiques que les électrons secondaires et pénètrent plus profondément. Ils permettent de recueillir des informations qualitatives sur la nature chimique des éléments (contraste). Plus l'atome excité possède un numéro atomique élevé est plus la zone observée est brillante. Le courant de faisceau était de 2 nA et son énergie de 20 keV. Plus l'énergie des électrons primaires est grande et plus la pénétration de ces électrons est importante. Ainsi pour une tension de 20 keV, la poire d'analyse atteint une profondeur comprise entre 0,1 à 6 μm selon la densité du matériau étudié. Cette profondeur peut être estimée à partir de l'équation 17 issue de l'analyse détaillée de Castaing [122] :

$$Z_M(\mu\text{m}) \approx 0,033 \times \frac{E_0^{1,7}}{\rho} \times \frac{A}{Z} \quad \text{Équation 17}$$

Avec Z_M (μm) la profondeur de pénétration, $E_0^{1,7}$ (keV) énergie des électrons soit 20 keV, ρ (g/cm^3) la masse volumique, A la masse atomique et Z le numéro atomique. Ainsi, selon l'équation 1, la profondeur analysée est d'environ 1,2 μm dans le plomb et de 5,4 μm dans le carbone, à 20 keV.

La sonde EDS analyse les photons X émis, (d'énergie $h\nu$), liés aux interactions entre les électrons primaires et les collisions élastiques ou inélastiques avec les électrons et les noyaux des atomes du substrat à analyser. L'émission de chacun des photons X est associée à une énergie de transition électronique. Ces transitions électroniques sont représentées par une valeur proportionnelle au nombre de photoélectrons X détectés par rapport à la distribution des énergies de transitions électroniques. Les spectres obtenus regroupent des informations quantitatives sur la nature chimique de l'échantillon (pourcentages atomiques). Ainsi, à chaque raie correspond une énergie de transition électronique ($K\alpha...$, L, M, N...). La surface des pics observés sur le spectre de distribution énergétique des photons X est proportionnelle

à la quantité d'éléments analysés. Le rayonnement de freinage est aussi observé sur ce spectre.

2.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

UQAM (Montréal) – Les spectres obtenus en infrarouge ont été collectés avec un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier Nexus 670 (Nicolet) équipé avec un détecteur MCT d'une résolution de 1 cm^{-1} . Les mesures ont été effectuées par réflexion avec un miroir d'or. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel OMNIC.

LGMPA (Nantes) – Les spectres en mode réflexion par infrarouge ont été obtenus avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Spectrum BX (Perkin Elmer Inc.) et ont été traités à l'aide du logiciel Spectrum v 5.3.1 (Perkin Elmer Inc.). Les conditions typiques d'analyse étaient de 100 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} et un intervalle 2 cm^{-1} pour une plage en nombre d'ondes comprises entre 4000 et 700 cm^{-1} .

Un spectre continu de radiations infrarouges séparées par un système dispersif (prisme ou réseau) vient irradier un échantillon, lequel absorbe une partie des radiations et transmet les radiations non absorbées soit par réflexion soit par transmission. Ces radiations transmises sont détectés par un récepteur thermique et sont ensuite amplifiées et enregistrées en fonction de la fréquence du rayonnement incident. La loi de Beer-Lambert permet de modéliser les phénomènes de l'absorption de l'intensité lumineuse, équation 18 :

$$D = \log \frac{1}{T} = k \cdot C \cdot e \quad \text{Équation 18}$$

Avec D l'absorbance (densité optique), $T = \frac{P}{P_0}$ la transmittance, P la puissance radiante en présence de l'échantillon, P_0 la puissance radiante sans substance à analyser, k le coefficient d'absorption molaire, C la concentration, e l'épaisseur de la couche traversée.

La spectrométrie infrarouge est dédiée à la caractérisation des composés organiques et permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure chimique des macromolécules et la composition des polymères. Chaque signal enregistré correspond à un type de liaison chimique et à un mode de vibration (élongation ou torsion).

2.4.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons (XPS)

Les mesures XPS ont été effectuées avec un Axis-165 (Kratos) équipé d'un analyseur et d'une anode en aluminium (Al K α à 1486,6 eV) avec une énergie de 20 eV pour les spectres à haute résolution et 80 eV pour les survols. La pression dans la chambre d'analyse était toujours inférieure à 10⁻⁷ Pa lors des analyses. Les spectres à haute résolution sont corrigés par rapport à la valeur de l'énergie de liaison de 285,6 eV pour le C(1s) qui correspond à la valeur du carbone retrouvé à la surface des oxydes natifs du plomb à l'état naturel sous air [123]. Le traitement des données et l'ajustement des signaux ont été effectués via le logiciel Casa XPS avec les facteurs de sensibilité correspondants au spectromètre Kratos.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques d'énergie $h\nu$ ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s et ν la fréquence du rayonnement incident) qui provoquent l'ionisation des atomes de l'échantillon à analyser et engendre l'émission de photoélectrons. Dans notre cas, l'énergie incidente de 1486,6 eV est issue du rayonnement K α de l'aluminium.

À la suite de cette irradiation, les différentes énergies cinétiques des photoélectrons générés et détectés sont mesurées. Ainsi la différence entre l'énergie d'ionisation émise par les rayons X ($h\nu$) et les énergies cinétiques (E_c) mesurées issues des photoélectrons détectés correspond à l'énergie de liaison à laquelle on doit soustraire l'énergie de travail fonction du spectromètre utilisé (équation 19). L'énergie de liaison (E_L) est l'énergie nécessaire pour rompre la liaison électron-atome. Le spectre obtenu représente le nombre d'électrons en fonction des énergies des liaisons spécifiques à chacun des atomes de l'échantillon.

$$E_L = h\nu - E_c - E_W \quad \text{Équation 19}$$

La profondeur de l'échantillon analysée est d'environ 10 nm. Suivant la nature chimique des liaisons, il est possible de remonter au degré d'oxydation de l'atome d'après les décalages en énergies mesurés. Ainsi, plus un atome électropositif est lié à des atomes électronégatifs plus son énergie de liaison sera importante. D'où l'énergie de liaison des électrons 4f du plomb dans le sulfate de plomb sera supérieure à celle des électrons 4f du plomb dans l'oxyde de plomb qui sera elle-même supérieure à celle des électrons 4f du plomb métallique.

Des analyses ont été effectuées après décapage ionique de l'échantillon avec les cations Ar⁺. Le bombardement ionique est effectué à l'intérieur de la chambre d'analyse de l'XPS.

Des spectres d'analyses sont réalisés avant et après chaque décapage afin d'obtenir la composition de l'échantillon en fonction de la durée de décapage, c'est-à-dire la composition de l'échantillon en fonction de la profondeur. Le taux de décapage est obtenu selon l'équation 20 :

$$T_x = F.(I/A) \text{ (en nm/s)} \quad \text{Équation 20}$$

$$T_x = 0,096 \text{ nm/s} \approx 0,1 \text{ nm/s}$$

Avec $F = 0,9$ qui est un facteur de forme intrinsèque à la machine dépendant de l'énergie incidente de l'ion et de la nature du substrat à décaper. L'énergie de l'ion incident était égale à 3 keV pour une intensité de $I = 4,8$ à $1,8 \mu\text{A}$ (le courant diminue au cours du décapage) soit $I_{\text{moy}} = 3,2 \mu\text{A}$. Et $A = \text{Mag} \times E = 10 \times 3 = 30 \text{ mm}^2$.

2.4.5. Diffractions des rayons X (XRD)

Premiers mois de ma thèse (LGMPA) - Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été collectés avec un diffractomètre D5000 (Siemens) et ont été traités à l'aide des logiciels DIFFRAC^{plus} BASIC (Bruker AXS) pour l'acquisition en temps réel et DIFFRAC^{plus} EVA (Bruker AXS) pour l'ajustement des pics de diffractions et leurs indexations à partir de la base de données J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Derniers mois de ma thèse (LGMPA) – Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été collectés avec un diffractomètre X'pert pro (PANalytical) et ont été traités à l'aide des logiciels X'pert data collector V2.2h (PANalytical) pour l'acquisition en temps réel et X'pert HighScore plus V2.2e (PANalytical B.V., Almelo, Pays Bas) pour l'ajustement des pics de diffractions et leurs indexations à partir de la base de données J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Typiquement les paramètres d'acquisition étaient : 2θ compris entre 5 et 90° , pas de $0,0167113^\circ$, un temps par pas de 24,765 et un temps d'acquisition total de 16 minutes et 59 secondes.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome (figure 20).

En revanche, la diffusion par la matière cristallisée présentant un arrangement périodique, tridimensionnel, et à grandes distance de motifs (atome simple, molécule ou groupe d'atomes) conduit à une interférence constructive des ondes diffusées par chaque motif.

Les atomes s'organisent en plans plus ou moins denses qui sont désignés par les indices de Miller (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. Les corps cristallins pouvant être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Alors, avec un rayonnement de longueur d'onde proche de la dimension des liaisons atomiques (autour de 1 angström), il est possible d'obtenir un phénomène de diffraction par les plans réticulaires. Cette diffraction est d'autant plus intense que le plan est dense en atomes.

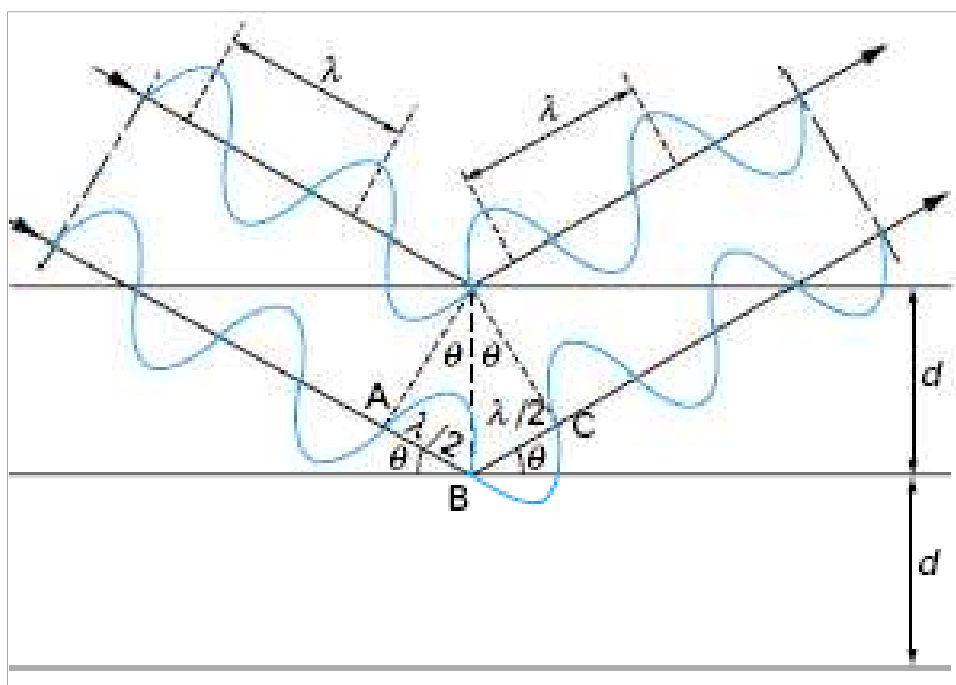


Figure 20 : Schéma de la diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde λ à la surface d'un matériau cristallin et loi de Bragg, adapté de [124].

Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue. À chaque fois que la condition de Bragg est satisfaite (équation 21c, figure 20), le faisceau de rayon X incident est réfléchi de l'échantillon vers le détecteur.

$$AB + CB = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Équation 21a}$$

$$AB + CB = n\lambda \quad \text{Équation 21b}$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire séparant de plans de même indice de Miller, λ la longueur d'onde du rayonnement diffracté, soit $1,54056 \text{ \AA}$ pour la raie $K\alpha$ du cuivre et n l'ordre de diffraction.

D'où la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Équation 21c}$$

2.4.6 La pulvérisation cathodique

La méthode de la pulvérisation cathodique a été utilisée au chapitre 6 pour la modification de poudre de PbO_2 .

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous atmosphère contrôlée effectué à de très faibles pressions comprises entre 10^{-1} et 10^2 Pa . Il permet de déposer un large éventail de matériaux simples ou composés qu'ils soient conducteurs ou isolants thermiques et/ou électriques. Tout types de substrats peuvent être modifiés par ce procédé du moment qu'il soit possible de les mettre sous vide et qu'ils supportent des températures comprises entre 60 et 150°C . Un schéma du dispositif est représenté figure 21.

L'enceinte de dépôt est composée d'une cathode et d'une anode. La cathode est constituée d'une cible reliée à une électrode connectée à la borne négative du générateur. Cette électrode est refroidie par circulation d'eau. La technique de pulvérisation cathodique est une technique à froid mais la cible est échauffée lors du bombardement ionique ce qui implique la mise en place d'un système de refroidissement. La cible est le matériau à déposer, et consiste en un disque métallique de titane de quelques millimètres d'épaisseur. L'anode est reliée à la borne positive du générateur. L'anode sert de porte échantillon. En général il est préférable de relier l'échantillon à la masse quand cela est réalisable.

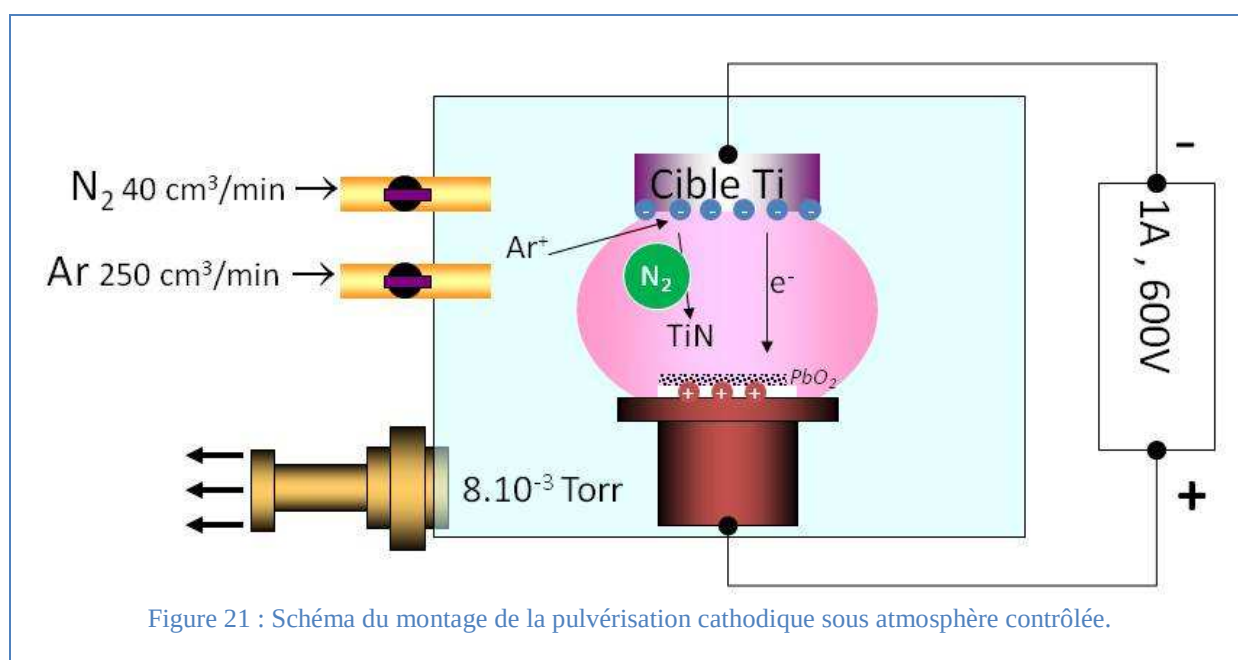
Concernant le dispositif utilisé au LGMPA de l'Université de Nantes, il est possible de chauffer l'échantillon lors du dépôt, ceci permet d'améliorer la cristallisation lors du dépôt. De plus, un petit dispositif vibratoire permet d'agiter les poudres à modifier et conduit à un recouvrement plus homogène.

Une armoire électrique haute tension (1 à 5 kV) fait partie de l'installation. Une tension continue est utilisée lorsque la cible est conductrice, alors qu'une tension alternative est

utilisée pour une cible isolante. Pour nos dépôts, une tension continue de 600 V et un courant de 1 A ont été appliqués entre une cible métallique de titane et la poudre de PbO_2 sous atmosphère d'azote et d'argon dont le flux de chacun de ces gaz est contrôlé.

Le dispositif est composé d'un groupe de pompage à deux niveaux qui permettent d'obtenir successivement un vide primaire ($> 10^3$ Pa) puis secondaire (< 1 Pa). Dans nos conditions, la pression résiduelle de la chambre était de $6,65 \cdot 10^{-4}$ Pa. La pression de travail est plus élevée afin d'assurer un flux gazeux suffisant dont son ionisation conduira à la formation d'un plasma suffisamment stable pour assurer une meilleur qualité de dépôt. Typiquement la pression de travail était de 1 Pa.

Le flux gazeux utilisé pour nos dépôts est un mélange d'azote et d'argon. Typiquement, le débit d'azote était de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ alors que celui d'argon était de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$. Soit un débit en argon 6 fois supérieur à celui de l'azote.



Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz et conduit à la formation d'un plasma. Le phénomène d'ionisation d'un gaz est le processus physique par lequel un gaz, qui dans les conditions normales est un isolant électrique, devient conducteur.

Le mécanisme physique responsable de cet effet de conduction est le suivant : Le gaz qui se trouve entre les deux électrodes contient toujours quelques électrons libres. Ces électrons proviennent de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants. Lorsqu'un

champ électrique est appliqué entre les électrodes, ces électrons sont accélérés. Ils vont rencontrer des molécules de gaz et les ioniser par chocs. Ces ions chargés positivement (Ar^+) vont être attirés par l'électrode négative (la cible de titane) d'où ils vont expulser des atomes métalliques de titane et des électrons du fait de l'impact. Les électrons produits à la cathode vont être accélérés sous l'effet du champ électrique et vont à leur tour rencontrer des molécules de gaz qu'ils vont ioniser et produiront ainsi de nouveaux électrons. Cette ionisation apparaît sous formes d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes. Le gaz résiduel devient conducteur. Il contient des électrons qui sont attirés vers l'anode et des ions positifs qui sont attirés vers la cible de titane (la cathode).

Pour l'amorçage du plasma un cache est situé entre la cible et l'échantillon. La pression est 1 Pa lorsque le plasma est formé et le cache est retiré. Si le plasma ne se forme pas, alors soit la tension peut être augmentée, soit la pression peut être augmentée (pour un vide moins poussé) et/ou le débit en azote peut être diminué.

Lorsque le plasma est formé et qu'un échantillon est placé devant la cible, il est recouvert progressivement d'une couche du même matériau que celui constituant la cible. Ce dépôt est dû à la condensation des atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative (figure 21). Les atomes éjectés de la cible de titane se recombinent avec l'azote puis se condensent sur l'échantillon à recouvrir.

L'énergie des particules pulvérisées est considérablement plus élevée qu'en évaporation. L'énergie moyenne est de 1 à 10 eV, ce qui correspondrait à des températures d'évaporation supérieures à $10\,000^{\circ}\text{C}$ pour une énergie équivalente en utilisant la technique de dépôt par évaporation. Une quantité non négligeable d'atomes est expulsée avec des énergies supérieures à 10 eV. Ils sont donc capables de pulvériser le substrat ou la couche pendant le dépôt. Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées [125]. Les temps de dépôt étaient compris entre une et cinq minutes.

2.5 Procédés électrochimiques

2.5.1 Cellules électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule de 40 mL à deux électrodes composée d'une électrode de travail plomb/téflon et d'une contre électrode de titane pour le polissage électrochimique. Les greffages électrochimiques, les dépôts de polyaniline et les tests en corrosion (voltampérométrie cyclique, polarisation et impédance électrochimique) ont été réalisées dans une cellule de 40 mL à trois électrodes composée d'une électrode de travail plomb/téflon, d'une contre électrode de titane et d'une électrode de référence au sulfate mercurieux : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ($E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} = + 0,6158 E_{\text{ENH}}$). Les dépôts de polyaniline, les greffages, les mesures de polarisation et d'impédance ont été réalisées sous flux d'azote après désaération de chacune des solutions.

2.5.2 Procédé de la déposition de polyaniline

À l'aide d'une seringue, 2 mL d'aniline fraîchement distillée ont été ajoutées pour obtenir une concentration en monomère de 0,5 M dans une cellule de 40 mL d'acide sulfurique désaérée et maintenue sous flux d'azote. Dans un système à trois électrodes, le polymère a été électrochimiquement déposé soit à potentiel imposé soit par voltampérométrie cyclique. Le procédé de polymérisation de la polyaniline sur plomb est développé plus en détail au quatrième chapitre : *Electrodeposition of polyaniline and corrosion-inhibiting coating on lead surface*.

2.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les études d'impédance électrochimique sont réalisées en appliquant une tension alternative avec une amplitude de pic à pic de 20 mV autour du potentiel de circuit ouvert pour un intervalle de fréquences compris entre 200 kHz et 0,1 mHz. Les solutions de 40 ml sont désaérées pendant 30 minutes puis maintenues sous courant d'azote pendant la mesure d'impédance. L'électrode est ensuite introduite en solution puis la mesure d'impédance est lancée après 5 minutes de stabilisation en circuit ouvert.

2.5.4 Mesures de polarisation

Les densités de courants et potentiels de corrosion¹⁶ sont déterminées 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 désaérée d'acide sulfurique 1,5 molaire, par voltampérométrie cyclique entre -200 mV et +200mV par rapport au potentiel de circuit ouvert avec une vitesse de balayage de 10 mV/minute après une heure de stabilisation en circuit ouvert (figure 22). Le potentiel est considéré comme stable lorsque $\Delta E/\Delta t < 2 \text{ mV/minute}$ [126].

Il est essentiel de travailler sous flux d'azote afin de ne pas perturber la réaction cathodique de réduction des protons. En effet en solution d'acide aérée, la réduction de l'oxygène dissous participe à la réaction de réduction de l'électrolyte et la réduction des protons a lieu plus tôt, c'est-à-dire pour une plus faible surtension (cinétique), et a pour influence d'augmenter la densité de courant de corrosion et de déplacer le potentiel de corrosion vers des potentiels plus cathodiques.

Il est important d'avoir une vitesse de balayage assez lente afin de considérer le système dans un état stationnaire, c'est-à-dire qu'à chaque instant le système doit être à l'équilibre. Il ne doit ni être limité par la diffusion des espèces impliquées ni se dégrader lors de la durée des mesures de polarisation. À noter qu'une fois le système stabilisé (potentiel de circuit ouvert stable), la mesure de polarisation ne dure qu'une demi-heure.

L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir des logiciels Origin® et Ec-Lab®. Concernant le logiciel Ec-Lab®, une fois la courbe expérimentale obtenue (figure 23a), l'affinement est effectué automatiquement via la fonction *Tafel Fit* du logiciel (figure 23b). Une fois que la courbe affinée est superposée à la courbe expérimentale (figure 23c à 23d) le logiciel calcul automatiquement les paramètres associés (figure 23e).

¹⁶ En réalité, ce qui est mesuré est un potentiel/courant mixte (RDH, oxydation du Pb) et non la corrosion du Pb.

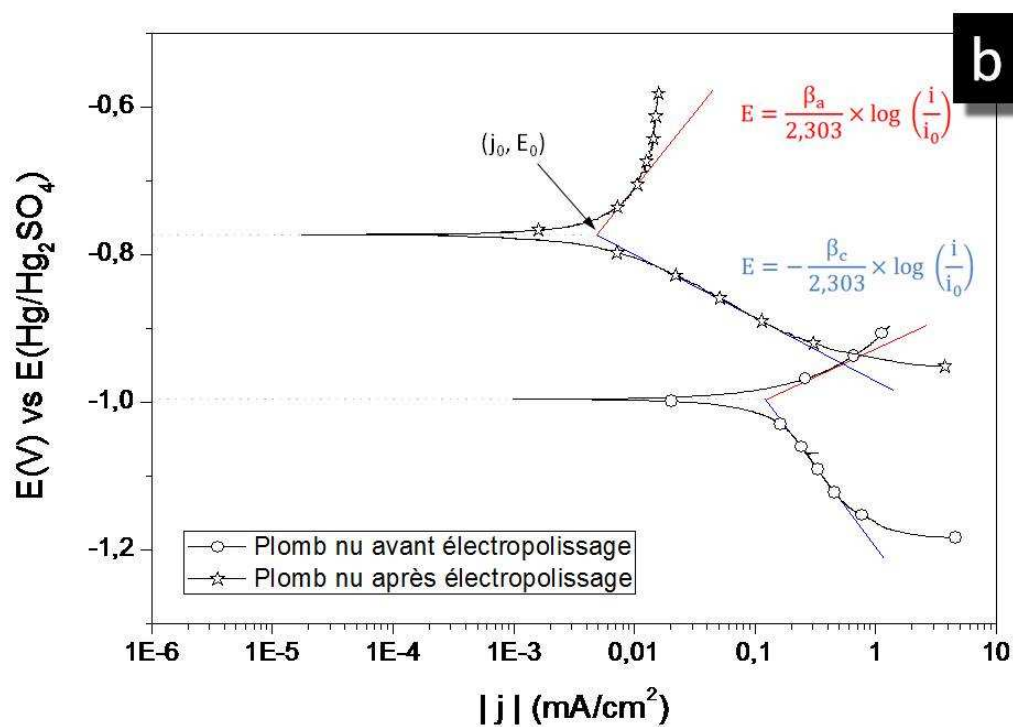
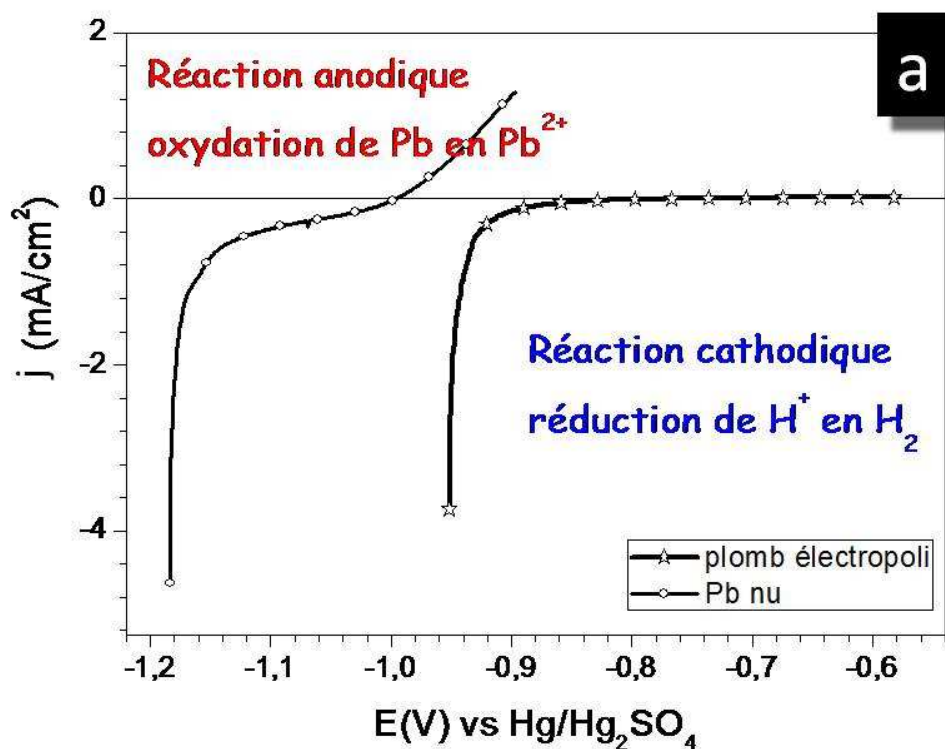
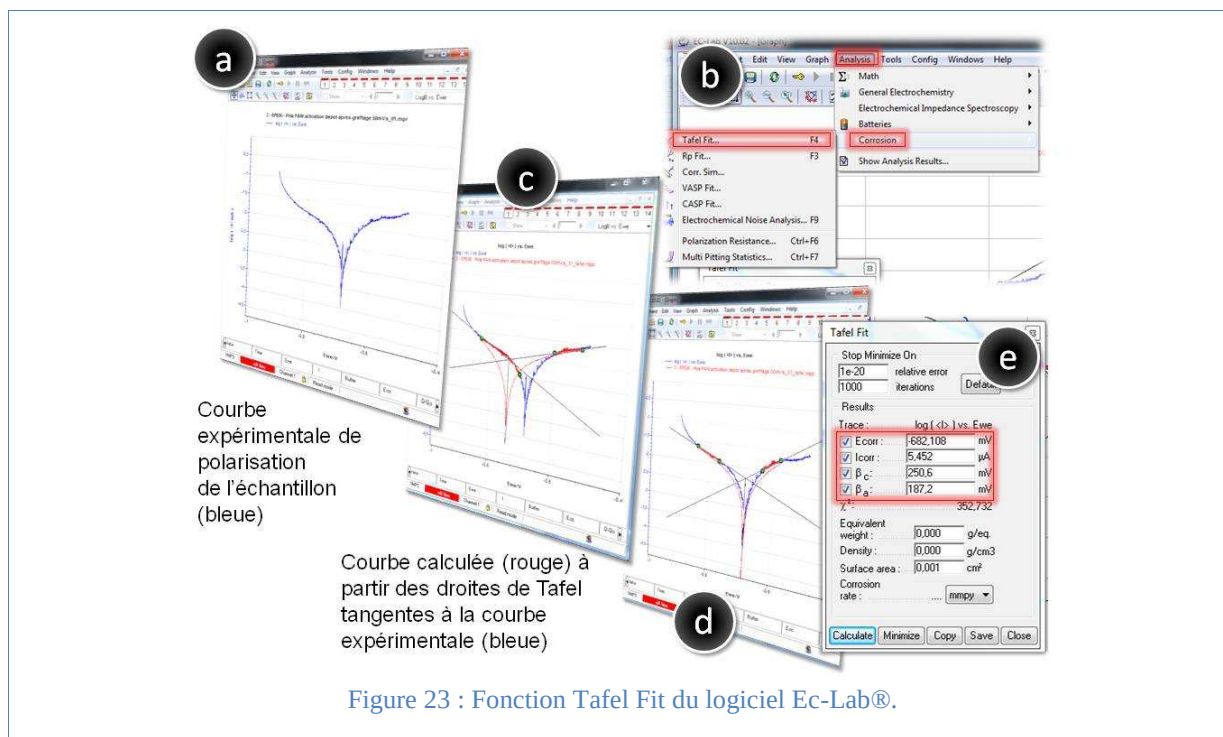


Figure 22: Voltampérogramme (a) du plomb brut et électropoli dans H₂SO₄ selon $f(E) = j$ et selon le format habituel de présentation (b) des courbes de polarisation $f(E) = \text{Log}|j|$.



Considérons un système électrochimique comme un système composé de deux couples redox immergés dans un électrolyte et reliés entre eux pour permettre le passage électronique (fil, hors de la solution). Il peut s'agir de deux électrodes ou d'un même métal (avec des zones anodique et cathodique) immergé(s) en solution corrosive.

2.5.4.1 Les coefficients de Tafel (β_a et β_c)

β_a et β_c définissent respectivement les coefficients de Tafel anodique (lié à une oxydation) et cathodique (lié à une réduction). Par convention β_a est positif et β_c est négatif. Ces coefficients sont les coefficients directeurs des droites tangentes aux courbes anodique et cathodique pour une représentation de $\log(i)$ en A (ou $\log(j)$ en A/cm²) en fonction de la tension. Les surtensions η en fonction du courant anodique, et cathodique s'écrivent respectivement selon les équations 22 et 23 correspondant à la relation de Tafel :

$$\eta_a = \Delta E = |E_0 - E_a| = \beta_a \times \ln \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad \text{Équation 22}$$

$$\eta_c = \Delta E = |E_0 - E_c| = -\beta_c \times \ln \left(\frac{i_c}{i_0} \right) \quad \text{Équation 23}$$

η est la surtension c'est-à-dire la différence entre le potentiel mixte de deux couples redox et le potentiel redox d'un d'entre eux. E_a et E_c sont respectivement les potentiels des réactions

anodique et cathodique. La valeur de 2,303 est la constante qui relie le *logarithme* décimal au *logarithme* népérien¹⁷. On peut observer, à partir des réactions 23 et 24, que β est homogène à une résistance qui correspond au rapport $\Delta E/\log(i)$. Ce qui induit que plus β est grand, plus la résistance est grande et plus la réaction associée est lente.

Soit plus généralement (équation 24) :

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{2,303}{\beta} \times E\right) \quad \text{Équation 24}$$

Où i_0 correspond au courant d'échange associé au potentiel mixte E_0 . β est le coefficient de Tafel (anodique = positif et cathodique négatif).

L'équation de Butler-Volmer (équation 25) décrit l'évolution du courant électrique en fonction du potentiel de l'électrode, en considérant les réactions anodique et cathodique mises en jeu.

$$i = A \cdot i_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right] \right\} \quad \text{Équation 25}$$

Où i est le courant (A), i_0 est le courant d'échange, α est le coefficient de transfert électronique, n est le nombre d'électrons, F est la constante de Faraday (95484 C/mol), E est le potentiel de l'électrode, E_0 est le potentiel mixte. α , qui est également appelé facteur de symétrie, est une grandeur sans dimension, voisine de 0,5 si le postulat de Hammond est respecté c'est-à-dire si les formes oxydée et réduite ont des structures voisines [127].

La loi de Butler-Volmer permet de retrouver la loi de Tafel anodique (équation 26) et cathodique (équation 27) :

$$i = i_0 \times \exp\left[\frac{(1-\alpha_c).n.F}{R.T} \eta_a\right] \quad \text{Équation 26}$$

$$i = i_0 \times \exp\left[\frac{\alpha_c.n.F}{R.T} \eta_c\right] \quad \text{Équation 27}$$

Avec α_c le coefficient de transfert électronique cathodique.

¹⁷ $\ln(x) = 2,303 \log(x)$

Il est possible d'estimer le coefficient de Tafel anodique (équation 29) à partir des équations 24 et 26 :

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{2,303}{\beta_a} \times E\right) = i_0 \times \exp\left[\frac{(1-\alpha_c).n.F}{R.T} \eta_a\right] \quad \text{Équation 28}$$

Soit :

$$\beta_a = \frac{2,303 R.T}{(1-\alpha_c).n.F} = \frac{0,059}{(1-\alpha_c).n} \quad \text{Équation 29}$$

Pour l'oxydation du plomb en sulfate de plomb ou en oxyde de plomb, le nombre d'électrons échangés est égal à 2. Si on considère que le coefficient de transfert électronique est de 0,5 alors les pentes de Tafel anodique et cathodiques attendus sont respectivement égales de + 59 mV et – 59 mV par décade de courant à 25°C.

25.4.2 La résistance de polarisation (R_p)

La résistance de transfert de charge R_t est définie par l'équation 30. La résistance de polarisation R_p est la limite à fréquence nulle de l'impédance (équation 31).

$$R_t(\Omega) = \frac{\partial E}{\partial i} \quad \text{Équation 30}$$

$$R_p(\Omega) = \left(\frac{dE}{di}\right)_{\text{stationnaire}} = \frac{\Delta E}{\Delta i_a} + \frac{\Delta E}{\Delta i_c} \quad \text{Équation 31}$$

Avec i le courant qui est fonction de plusieurs grandeurs telles que la concentration, la différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence, la température, la pression, la surface de l'électrode et/ou la rotation de l'électrode.

La relation de Stern et Geary (équation 32, [128]), indique que la résistance de polarisation évolue proportionnellement et inversement par rapport au courant d'échange. La résistance de polarisation augmente avec la diminution de la vitesse de corrosion.

$$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2) = \frac{\beta_a \cdot |\beta_a|}{2,303 \times j_0 \times (\beta_a + |\beta_c|)} \quad \text{Équation 32}$$

2.5.4.3 La porosité (P)

Elle correspond au rapport de la surface anodique (S_a) sur la surface cathodique (S_c) (équation 33). La surface anodique représente la zone où siègent les réactions d'oxydation (Ex : corrosion d'un métal nu). La surface cathodique représente la zone où siègent des réactions de réduction telle que la réduction des protons en hydrogène. La zone cathodique correspond physiquement à la zone protégée contre les phénomènes de corrosion (ex : une surface métallique peinte). La porosité peut être calculée de trois manières ; à partir des résistances de polarisation, des potentiels mixtes ou du courant galvanique [129]. Ces méthodes sont davantage adaptées à l'étude des dépôts métalliques sur des substrats métalliques à l'aide de techniques telles que la pulvérisation cathodique. Néanmoins, des résultats satisfaisants ont été obtenus à partir du courant galvanique de corrosion (équation 34) :

$$P(\%) = \frac{S_a}{S_c} \times 100 = \frac{S_a}{S_{Tot} - S_a} \times 100 \quad \text{Équation 33}$$

$$i_g(A) = j_{EM}^A \times S_a \quad \text{Équation 34}$$

où j_{EM}^A correspond à la densité de courant du matériau avant protection associé au courant galvanique i_g du matériau après corrosion (équation 35 et figure 24). De manière physique, Creus et al. considèrent que la densité de courant de corrosion d'un matériau pour une surface totalement exposée est égale à la densité de courant de corrosion du même matériau (mêmes conditions) pour une surface partiellement découverte S_a [129].

Si le potentiel de corrosion reste inchangé après ajout d'inhibiteur, alors la densité de corrosion du métal sans inhibiteur j_{corr}^0 pour une surface totalement découverte S_{Tot} est égale à la densité de courant de corrosion j_{corr} pour la surface partiellement découverte S_a , (l'équation 35, [129]).

$$i_g(A) = j_{corr}^0 \times S_a \quad \text{Équation 35}$$

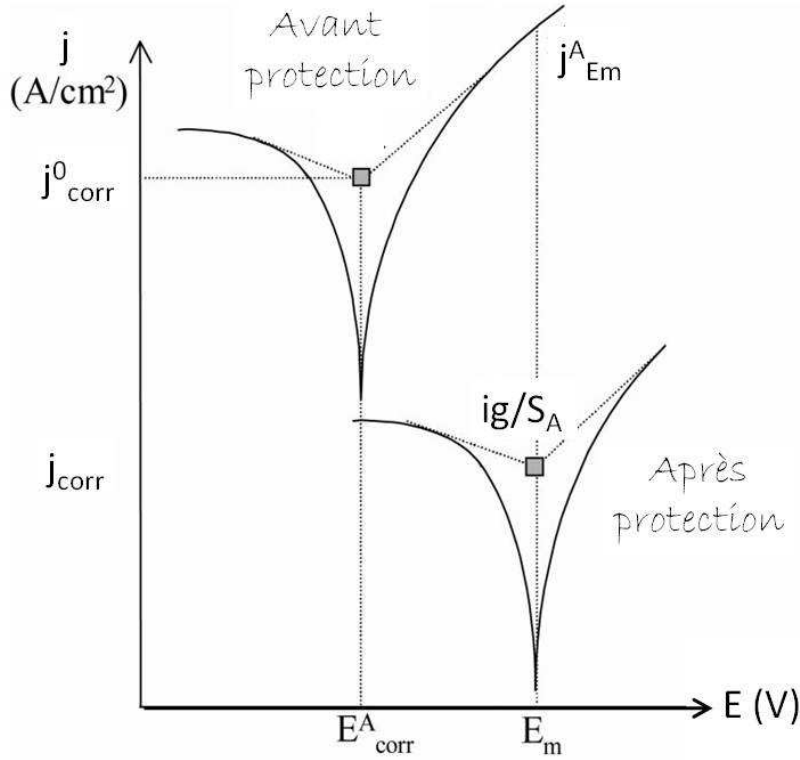


Figure 24: Représentation schématique d'une courbe de polarisation effectuée sur un échantillon avant et après protection (revêtement, inhibiteur de corrosion en solution...), adaptée de [129].

25.4.4 L'efficacité inhibitrice (P_i)

Il s'agit d'un calcul de pourcentage qui correspond au rapport des courants de corrosion avant (i_{corr}^0) et après (i_{corr}) protection. Ce pourcentage peut être calculé soit à partir des résistances de polarisation avant (R_{ps}) et après (R_p) protection (équation 36, [130]) soit directement à partir de la densité des courants de corrosion (équation 37, [131]).

$$P_i = \frac{1/R_{ps} \times 1/R_p}{1/R_{ps}} \quad \text{Équation 36}$$

$$P_i(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{j_{corr}}{j_{corr}^0}\right) \quad \text{Équation 37}$$

La méthode utilisant la densité des courants de corrosion (équation 37) a été utilisée aux chapitres 3, 4 et 5 de ce manuscrit.

2.6 Conclusion

Le matériel et les méthodes ont été décrits succinctement dans ce second chapitre. Certaines modes de préparation comme la distillation de l'aniline ou l'électropolissage du plomb ne seront pas systématiquement répétés dans la suite de ce document. D'autres méthodes comme l'électropolymérisation de la polyaniline ou le greffage seront étudiés plus en détail dans les chapitres suivants.

Ce second chapitre est un condensé voulu le plus pertinent possible pour la suite des sujets abordés. D'autres appareils ont été employés, tels que le microscope à force atomique ou la détermination de la surface spécifique pour la méthode Brunauer, Emmett et Teller, mais n'ont pas été décrites en détail en raison de leurs utilisations plus ponctuelles.



CHAPITRE 3

LES INHIBITEURS DE CORROSION EN SOLUTION

Introduction Au Chapitre 3

Les Inhibiteurs de corrosion en solution

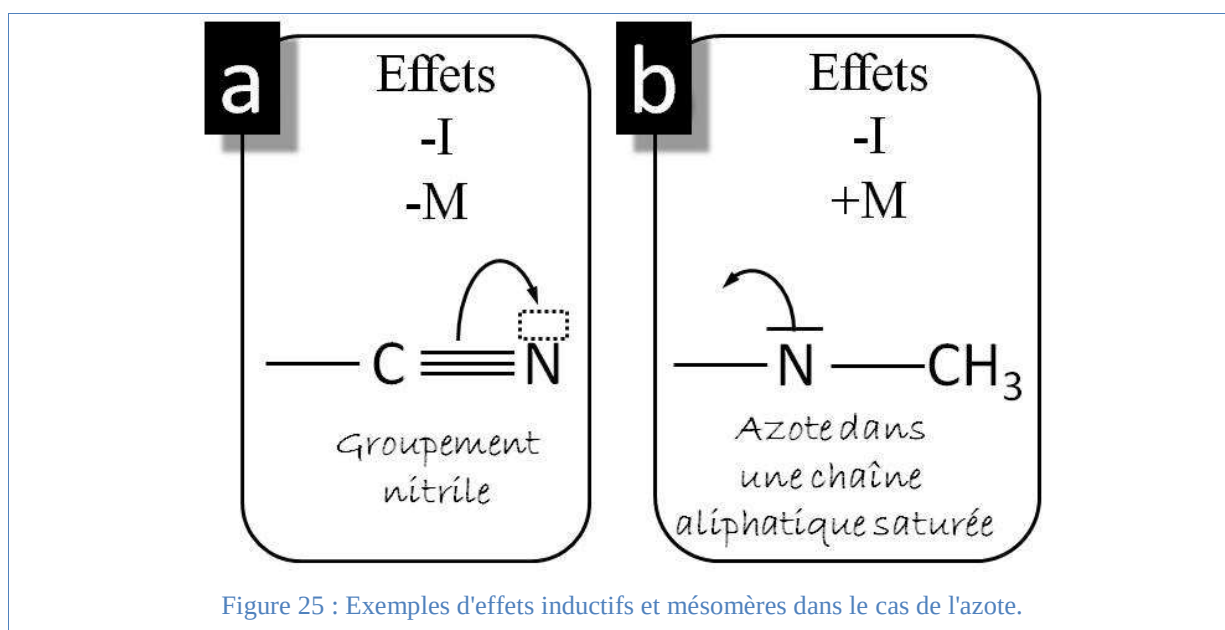
Ce court préambule est dédié à la compréhension de la nature physico-chimique et des modes de fonctionnement des inhibiteurs de corrosion dissous en solution. Il est destiné au lecteur de ce manuscrit en complément aux chapitres 3 et 4, lesquels ont une vocation beaucoup plus expérimentale, où l'aspect théorique des inhibiteurs de corrosion ne sera pas détaillé.

i3.1 Définition

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteur) peut être utilisé comme unique moyen de protection soit de manière permanente soit temporairement. Il peut être combiné à un autre moyen de protection contre la corrosion tel qu'un revêtement de surface. Les fonctions essentielles de l'inhibiteur sont sa capacité à abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans pour autant affecter ses caractéristiques physico-chimiques, sa stabilité dans le milieu et demeurer efficace pour des faibles concentrations.

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion ont un moment dipolaire non nul. En générale, ces espèces sont des cations ou des anions ayant la capacité d'échanger des électrons avec le métal. Pour rappel, il existe deux types d'interactions électroniques pour les molécules organiques : les effets inductifs et les effets mésomères. Les effets inductifs concernent les électrons σ (simple liaison) et les effets mésomères concernent les électrons π (insaturations, liaisons multiples, aromatiques, ou les doublets électroniques libres). De manière générale, les effets mésomères l'emportent sur les effets inductifs.

Les effets inductifs sont essentiellement liés à l'électronégativité de l'atome considéré. C'est-à-dire qu'un atome d'oxygène avec une valeur d'électronégativité élevée aura tendance à attirer les électrons, soit un effet inductif attracteur, noté $-I$. Alors que le carbone d'un groupement méthyl ou éthyl aura plutôt tendance à céder des électrons, soit un effet inductif donneur, noté $+I$. Les effets mésomères sont liés à la capacité d'accepter ou de céder des électrons π . Un hétéroatome aura tendance à céder son doublet non liant, soit un effet mésomère donneur, noté, $+M$. Un cation ayant une lacune électronique aura tendance à accepter un électron, soit un effet mésomère attracteur. Par exemple, le groupement nitrile a un effet inductif attracteur car l'azote est un atome avec une valeur d'électronégativité élevée. De plus, il est possible de délocaliser des électrons π de la liaison triple pour former un doublet libre sur l'azote ce qui conduit à un effet mésomère attracteur du groupement, (figure 25a).



Concernant le groupement aliphatique saturé (figure 25b), l'azote aura tendance à céder son doublet, d'où un effet mésomère donneur. Comme pour le groupement nitrile, il y a toujours un effet inductif attracteur à cause de la valeur de l'électronégativité de l'azote. L'effet mésomère l'emportant sur l'effet inductif, le groupement aliphatique saturé de la figure 25b aura tendance à céder des électrons. En considérant que les métaux sont en général électropositifs et qu'ils acceptent facilement des électrons. Les chaînes aliphatiques insaturées, les noyaux aromatiques et surtout les hétéroatomes (N, O, S, P) sont d'excellents candidats pour fonctionner comme inhibiteur de corrosion grâce à cette complémentarité entre le substrat et la molécule inhibitrice.

La corrosion est un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur a lieu lors d'une des étapes des réactions élémentaires comme : le transport d'espèces en solution, la formation d'espèces intermédiaires, l'adsorption des espèces à la surface du solide ou le transfert de charge électrochimique. Dans un système électrochimique classique concernant la corrosion d'un métal, la cohabitation d'un couple redox immergé dans le même électrolyte où le métal est le réducteur et ses produits de corrosion solubles ou insolubles représentent l'état oxydé du couple, le mécanisme d'action de l'inhibiteur est localisé à l'interface métal/électrolyte.

Dans l'industrie, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour le traitement des eaux, pour la préservation des infrastructures pétrolières, la protection temporaire des métaux ou permanente quand ils sont utilisés comme additifs [132-135].

i3.2 Comportement des inhibiteurs en milieu acide

Les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules organiques qui s'adsorbent à la surface des métaux avant d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion. La liaison entre l'inhibiteur et la surface est soit électrostatique soit covalente. La liaison électrostatique dépend de la charge à la surface du métal et de celle de l'inhibiteur. En milieu acide, l'aniline est présente sous forme ionique, l'anilinium, résultant de sa protonation (schéma 1).

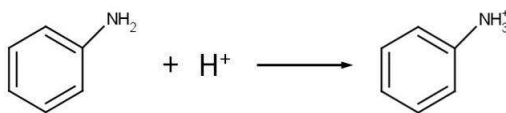


Schéma 1: Réaction de protonation de l'aniline en milieu acide.

L'adsorption des ions inhibiteurs (en général des cations) à la surface du métal est facilitée grâce à la présence d'anions en solution (ex : HSO_4^- ou SO_4^{2-}). En effet les anions de l'électrolyte modifient la charge de la surface du métal de manière favorable à la réaction électrostatique d'adsorption des molécules inhibitrices. Cette réaction est réversible telle que les inhibiteurs adsorbés sont facilement désorbés par élévation de la température ou simple lavage. Notons que seules des molécules avec un moment dipolaire non nul peuvent s'adsorber à la surface du métal et ce selon deux modes : l'adsorption simple par l'extrémité hydrophile ou en multicouche (Schéma 2).

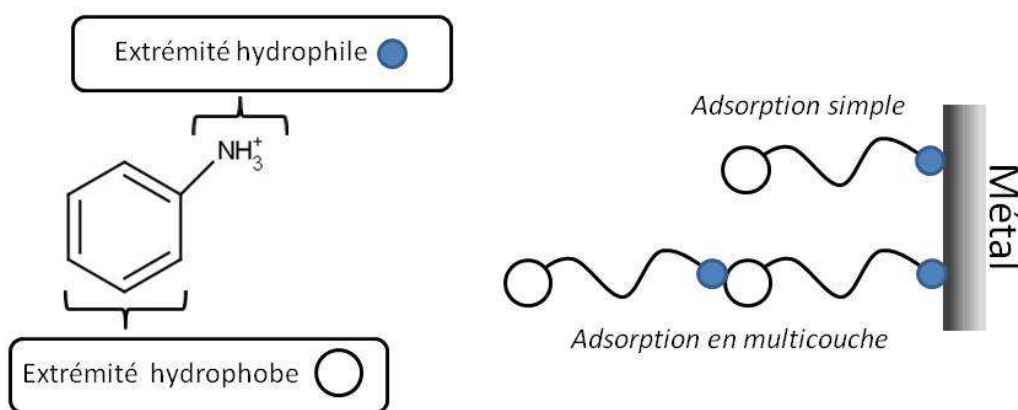


Schéma 2 : Modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices de corrosion sur une surface métallique, adapté de [136].

Le second type de liaison pouvant intervenir est la formation d'une liaison covalente métal-inhibiteur. Si la force de la liaison métal-inhibiteur est directement liée à la densité électronique de l'hétéroatome (N, S, P, O) alors elle sera d'autant plus forte que le degré de conjugaison sera important. De ce fait les amines cycliques sont en général de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques.

Il en est de même pour les composés insaturés (électrons π). Bien que la liaison s'effectue plus facilement sur un métal chargé positivement grâce à l'effet électronique donneur de l'insaturation, elle peut aussi être créée à la surface d'un métal chargé négativement lorsque la molécule inhibitrice est un cation formé par la délocalisation de ses insaturations.

i3.3 Mécanismes de protection de la surface métallique

Deux familles de mécanismes permettent d'expliquer le lien entre l'adsorption des inhibiteurs et le ralentissement du processus de corrosion du métal. Soit un effet de blocage partiel de la surface est observé, dans ce cas le blocage n'intervient pas sur les réactions anodique et cathodique des parties non recouvertes. Soit un effet énergétique qui modifie alors les cinétiques réactionnelles. Bien qu'en général, l'effet le plus important soit lié au blocage stérique de la surface, il est possible de différencier d'autres effets complémentaires d'ordre :

- cinétique : La variation des constantes de vitesses des réactions anodique et cathodique qui correspondent respectivement à la réaction de dissolution du métal et à la réaction de réduction du proton.
- électrostatique : La variation de la distribution des charges situées au niveau de la double couche électronique, entraînant ainsi une modification du potentiel des réactions anodique et cathodique.
- électrochimique : La variation du potentiel de corrosion, le potentiel de corrosion du métal, son potentiel d'équilibre à potentiel ouvert dans l'électrolyte n'est pas le même en présence ou non d'inhibiteur.
- physique : lié, par exemple, à l'hydrophobisation de la surface du métal due à la nature hydrophobe des groupements de l'inhibiteur.
- Effet de modification du pH : Par exemple, le pKa du couple anilinium/aniline ($\approx 4,6$) est moins acide que celui du couple hydrogénosulfate (HSO_4^-)/sulfate (SO_4^{2-}) (≈ 2) et beaucoup plus acide que celui du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. L'ajout d'aniline en solution engendre l'alcalinisation du milieu et modifie les espèces, et les produits de corrosion susceptibles d'être formés (voir le diagramme de Pourbaix du plomb dans l'acide sulfurique au chapitre 1, figure 12)

i3.3.1 Recouvrement partiel de la surface

Le blocage partiel de la surface du métal intervient à l'interface métal/électrolyte au niveau de la double couche (couche d'Helmholtz). Il s'agit d'un blocage stérique, parfois stérique et chimique, principalement lié à la nature des substituants de l'inhibiteur tels que des groupements hydrophobes qui rendront plus difficile l'accès de l'électrolyte aqueux vers la surface métallique. Mais en aucun cas ce blocage mécanique n'intervient sur la chimie du

métal telle que la formation de complexes métalliques ou de précipité. La figure 24 qui présente des courbes de polarisation du métal en présence ou non d'inhibiteur de corrosion, permet d'expliquer le processus de blocage partiel de la surface de l'électrode. La densité de courant de corrosion j_{corr}^0 et le potentiel de corrosion j_{corr}^A correspondent aux valeurs initiales de corrosion d'un métal de surface S_{Tot} immergé dans un milieu corrosif sans inhibiteur de corrosion.

Avec ajout d'un inhibiteur de corrosion, la densité de courant de corrosion diminue ce qui traduit la diminution des phénomènes de corrosion comme attendue. Le potentiel de corrosion peut évoluer vers des potentiels plus anodique ou plus cathodique dépendamment de la nature de la couche formée en surface du métal mais sa valeur peut aussi resté inchangée. Les nouvelles valeurs de densité de courant et de potentiel de corrosion sont respectivement j_{corr} et E_m . Le courant galvanique i_g est associé à la surface S_a qui correspond à la surface métallique anodique non recouverte par les molécules d'inhibiteur (figure 24, [129]).

i3.3.2 Modification des cinétiques réactionnelles

i3.3.2.1 Influence sur la réaction cathodique de réduction du proton

En présence d'inhibiteur ionique dissous en solution, la distribution des charges électrostatiques à la surface du métal est perturbée due à la présence de nouvelles charges dans la double couche à l'interface du métal et de l'électrolyte. Cette perturbation engendre une variation du potentiel de la réaction électrochimique de réduction des protons en hydrogène. Si l'inhibiteur est adsorbé sous forme cationique, alors le courant partiel de réduction des protons diminue et la surtension cathodique sera augmentée, c'est-à-dire que le dégagement gazeux de d'hydrogène aura lieu à un potentiel plus cathodique à la surface du métal [136, 137].

i3.3.2.2 Influence sur la réaction anodique de dissolution du métal

Si la réaction d'oxydation du métal s'effectue, l'inhibiteur peut intervenir dans les réactions intermédiaires impliquant le passage de l'ion métallique en solution en formant des complexes ou des précipités avec des produits intermédiaires de corrosion du métal avant sa dissolution sous forme ionique.

i3.4 Conclusion

Ce résumé sur les inhibiteurs de corrosion en solution permet d'appréhender les phénomènes envisageables lors de l'ajout d'aniline en solution acide. Ces phénomènes d'inhibition de la corrosion du plomb en milieu acide sulfurique seront traités au chapitre 3, essentiellement avec des mesures de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Finalement le rôle déterminant de l'effet inhibiteur de l'aniline sera détaillé au chapitre 4, au cours de la méthode de prétraitement électrochimique pour la polymérisation de la polyaniline à la surface du plomb en milieu acide sulfurique.

CHAPITRE 3

Aniline, inhibiteur de corrosion du plomb en solution d'acide sulfurique

Résumé

L'effet inhibiteur de l'aniline contre la corrosion du plomb dans une solution d'acide sulfurique a été étudié in-situ à partir des courbes de polarisation dans 1,5 M H_2SO_4 et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) avec une concentration en monomères d'aniline variant de 0 à 0,5 M. L'éventuelle adsorption de polymères ou d'oligomères à la surface du plomb a été étudiée ex-situ par spectroscopie de dispersion des longueurs d'ondes (WDS) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Différents circuits équivalents sont suggérés à partir des résultats obtenus par EIS.

3.1 Introduction

Dans le cadre des travaux préliminaires de cette thèse, l'hypothèse des propriétés inhibitrices des monomères d'aniline dissous en solution pour la réaction d'oxydation du plomb en sulfate de plomb a été émise (figure 26, $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -971 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$, [19]). En effet, lors du prétraitement électrochimique mis au point au laboratoire permettant l'électropolymérisation de la polyaniline (PANI) sur plomb, dans le cadre des études des propriétés anticorrosives de la PANI pour les applications batterie acide-plomb, la diminution de l'oxydation du plomb avait été observée lors de l'ajout d'aniline (figure 26). De plus, des mesures de polarisation complémentaires ont été réalisées avec du plomb brut (figure 28a et tableau 7). Ces travaux indiquent que la densité de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en monomères d'aniline dissous dans l'acide sulfurique assurant une meilleure efficacité protectrice du métal.

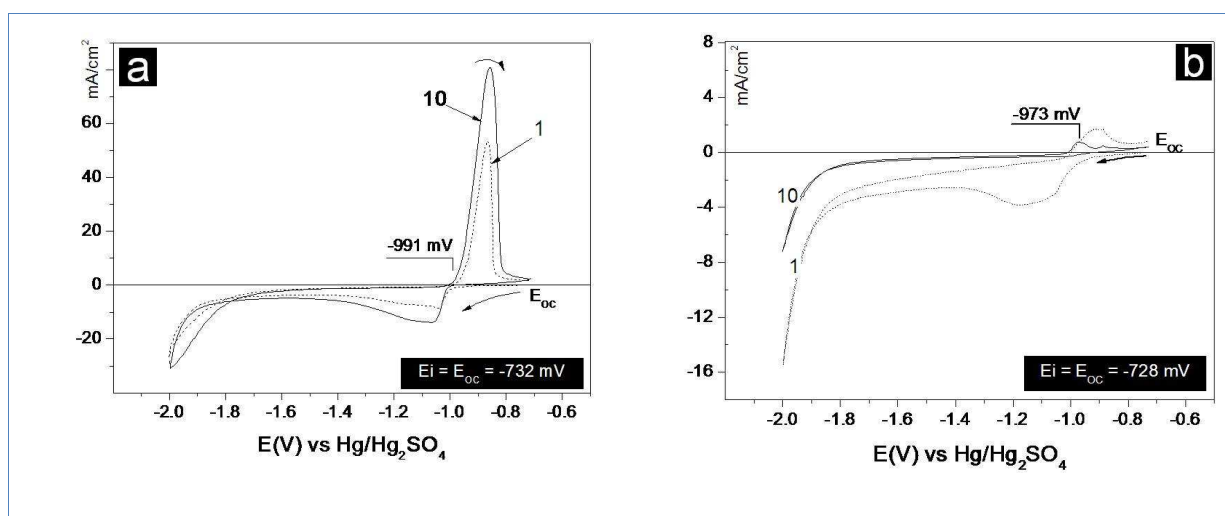


Figure 26 : Voltampérogramme cyclique dans 1,5 M H_2SO_4 seul (a) et en présence de monomère d'aniline (0,5 M) pour une électrode préparée par polissage électrochimique. Le processus de voltampérométrie cyclique est réalisé entre le potentiel de circuit ouvert et -2 V/ $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4}$ avec une vitesse de balayage de 50 mV/s après une demi-heure d'immersion dans la solution d'aniline.

Plusieurs travaux sont décrits dans la littérature concernant l'effet inhibiteur de l'aniline substitué ou non ainsi que de ses dérivés oligomères contre la corrosion de différents métaux tel que le fer, l'acier, l'aluminium, l'étain, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le nickel dans l'acide sulfurique, chlorhydrique et nitrique ainsi que dans les solutions de chlorure de sodium (tableau 6).

Métal	Électrolyte	Inhibiteur testé	Références
Acier	3% NaCl	poly(aniline-co-orthotoluidine)	[138]
Acier N80	HCl	aniline, phénol	[139]
Acier doux	HCl	poly(aniline-formaldehyde)	[140]
Cuivre	HCl	aniline substitué en para avec H, Cl, CH ₃ , OCH ₃ et NO ₂	[141, 142]
Zinc	HNO ₃	chloroaniline	[143]
Fer, aluminium	HCl	oligomère (trimère d'aniline)	[144]
Fer	H ₂ SO ₄	aniline substitué en ortho avec OCH ₃ , OC ₂ H ₅ , Cl, C ₂ H ₅ , CH ₃ , F	[145]
Nickel	NH ₄ Cl, HCl	aniline	[146]

Tableau 6 : Résumé des ressources bibliographiques concernant le rôle inhibiteur en solution de l'aniline et de ses dérivés contre la corrosion des métaux.

3.2 Influence de la concentration en monomères d'aniline

3.2.1 Mesures de polarisation

Les mesures de corrosion ont été réalisées dans une cellule à 3 électrodes ; avec une électrode de travail de plomb brut ou électropoli, une électrode de référence au sulfate mercurieux et une contre électrode de platine. Une solution désaérée d'acide sulfurique 1,5 M a été utilisée comme électrolyte.

Les mesures en corrosion ont été réalisées soit en fonction de la concentration en monomères d'aniline dans la solution acide, soit en fonction du temps d'immersion de l'électrode de plomb dans l'acide en présence de monomères d'aniline dissous en solution. Les courbes de polarisation ont été réalisées par voltampérométrie cyclique entre -200 et +200 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert avec une vitesse de balayage de 10 mV/minute après une heure de stabilisation en circuit ouvert. Le potentiel est considéré stabilisé lorsqu'il reste compris dans un intervalle de 50 mV (soit E_{ocv} stabilisé à ± 25 mV) ce qui correspond à $\Delta E/\Delta t < 2$ mV/minute.

Les propriétés anticorrosives des solutions d'aniline pour différentes concentrations en monomères ont été étudiées dans 1,5 M H₂SO₄ sous flux d'azote dans le but de ne pas perturber la réaction de réduction des protons par la présence d'oxygène dissous en solution. Les mesures de polarisation ont été réalisées, sur plomb brut et plomb préparé par polissage électrochimique pour des concentrations en aniline comprises entre 0 et 0,5 M (figures 27 et 28).

Il a été observé que la concentration en monomère d'aniline influençait la surtension d'hydrogène (figure 27). Le même phénomène a été observé que ce soit à la surface du plomb électropoli ou brut, et ceci de manière reproductible. Lorsque la concentration en monomère d'aniline augmente dans la solution acide, la valeur absolue du courant cathodique associée à la réduction des protons diminue et la réaction de réduction des protons a lieu pour des potentiels plus cathodiques (plus négatifs). Cette première observation correspond au comportement d'un inhibiteur de corrosion en solution décrit par de précédents auteurs [136, 137]. Cet aspect a déjà été discuté au paragraphe i3.2.2.1 concernant les modifications cinétiques réactionnelles engendrées par l'ajout d'inhibiteur de corrosion en solution. En première observation, cela signifierait que l'aniline est adsorbée à la surface du plomb sous sa forme cationique, soit le cation anilinium. La diminution du courant anodique associé à l'oxydation du plomb a elle aussi été observée à partir des courbes de polarisation (figure 27 et 28).

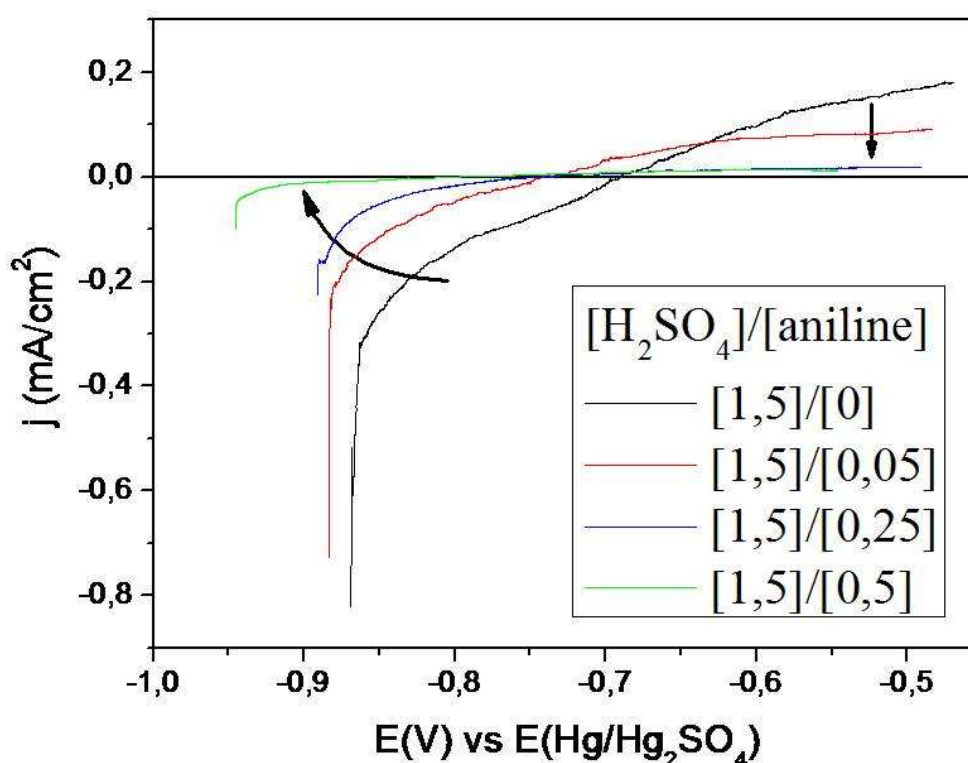


Figure 27 : Influence de la concentration en monomères d'aniline sur la réaction cathodique du proton à la surface du plomb électropoli en milieu acide.

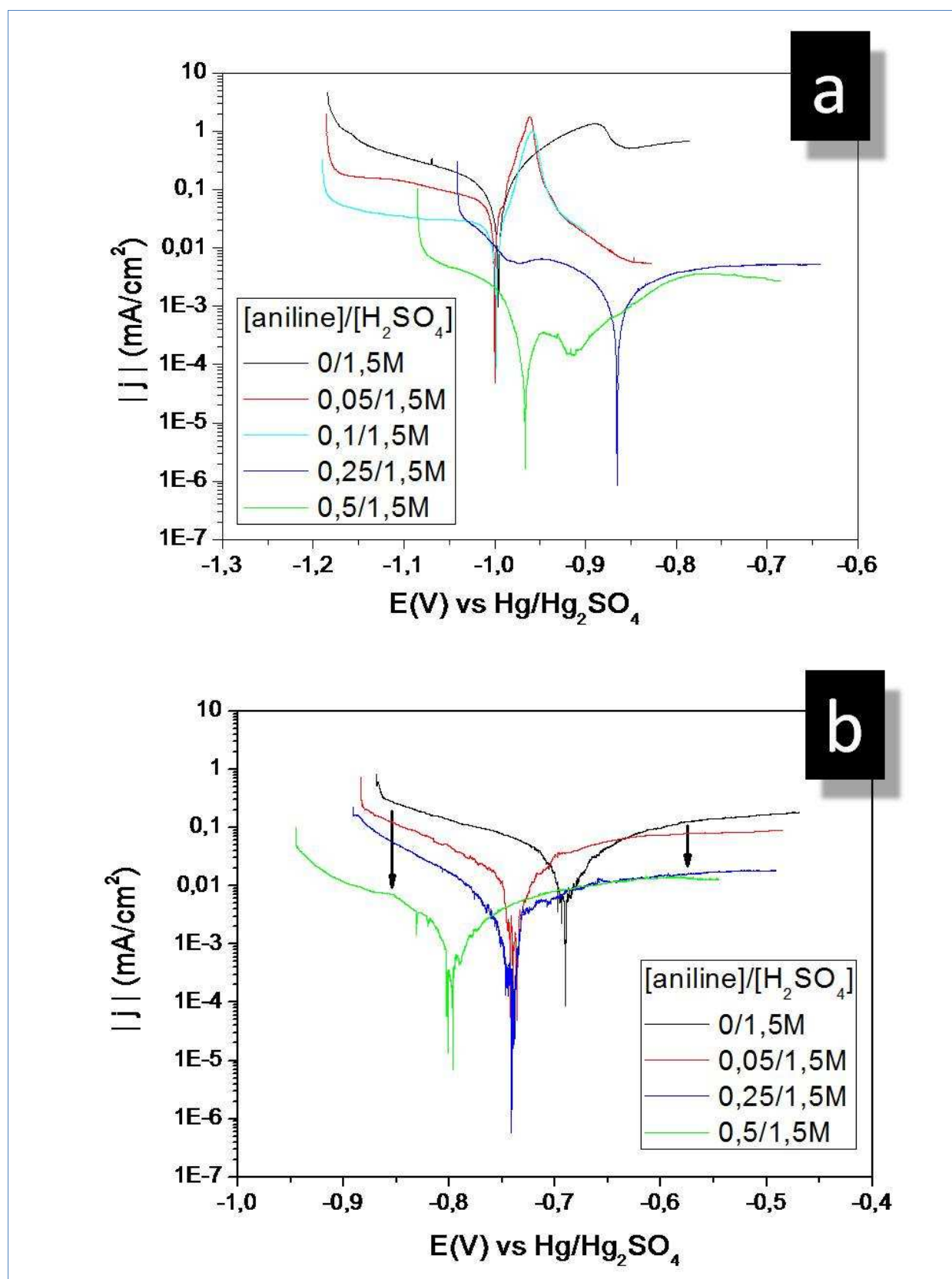


Figure 28 : Courbes de polarisation du plomb avant (a) et après (b) polissage électrochimique dans 1,5 M H_2SO_4 avec une concentration molaire en monomères d'aniline de 0, 0,05, 0,1, 0,25 et 0,5 M

Les densités de courant et potentiels de corrosion ont été déterminées par extrapolation des droites de Tafel cathodique pour la réduction des protons en hydrogène et anodique pour l'oxydation du plomb en sulfate de plomb à partir des courbes $f(E) = \text{Log}|j|$ (figure 28). Les courbes $f(E) = \text{Log}|j|$ (figure 28) correspondent aux courbes de polarisation $f(E) = j$ (figure 27). Les paramètres de corrosion pour le plomb avant et après polissage électrochimique en contact avec différentes solutions, en fonction de la concentration en monomères d'aniline sont résumés dans les tableaux 7 et 8 respectivement. La valeur de la résistance de polarisation (R_p) est calculée à partir des coefficients des droites de Tafel (équation 33, [131]). L'efficacité protectrice (P_i) de chaque spécimen est évaluée à partir des densités de courant de corrosion (équation 38, [107]).

[Aniline]	E_{corr}	J_{corr}	$ \beta_c $	β_a	R_p	P_i
M	mV	mA/cm^2	mV/dec	mV/dec	$\text{K}\Omega.\text{cm}^2$	%
0	-991	118	214	33	158	-
0,05	-1000	81	518	29	147	31
0,1	-999	23	551	23	417	81
0,25	-865	5	277	744	17550	96
0,5	-964	1	127	436,4	42770	99

Tableau 7 : ¹⁸Résultats des courbes de polarisation du plomb avant polissage électrochimique dans 1,5 M H_2SO_4 pour différentes concentrations en monomères d'aniline.

[Aniline]	E_{corr}	J_{corr}	$ \beta_c $	β_a	R_p	P_i
M	mV	mA/cm^2	mV/dec	mV/dec	$\text{K}\Omega.\text{cm}^2$	%
0	-689	37	194	206	1174	-
0,05	-737	14	121	127	1929	62
0,25	-745	5	102	248	6264	86
0,5	-797	1	127	436	42770	97

Tableau 8 : ¹⁹Résultats des courbes de polarisation du plomb après polissage électrochimique dans 1,5 M H_2SO_4 pour différentes concentrations en monomères d'aniline.

Que ce soit pour une surface de plomb électropoli ou brut le comportement observé est similaire en fonction de la concentration en monomère d'aniline. L'ajout d'aniline en solution, et ce quelle que soit la concentration choisie, a très peu d'influence sur le potentiel

¹⁸ 2 électrodes de plomb brut ont été utilisées pour chaque concentration afin de déterminer les paramètres de corrosion.

¹⁹ 2 électrodes de plomb électropoli ont été utilisées pour chaque concentration afin de déterminer les paramètres de corrosion.

mixte du matériau (ou E_{corr} , potentiel de corrosion). Néanmoins, un déplacement vers des valeurs de potentiels plus positifs est observé ($> 100 \text{ mV}$) après polissage électrochimique sans ajout d'aniline en solution. Cette évolution du potentiel liée au polissage sera traitée au chapitre 4.

Avec l'augmentation de la concentration en monomères d'aniline, la densité de courant de corrosion et la vitesse anodique de dissolution du métal diminuent ($= \beta_a$ augmente). Le retard du dégagement gazeux d'hydrogène est observé ($= |\beta_c|$ augmente). Les valeurs des coefficients de Tafel sont nettement plus hautes que celles attendues (équation 30).

Bien que l'on constate une évolution des paramètres de corrosion pour de faibles concentrations en monomères d'aniline, il semblerait y avoir une limite minimale de concentration en aniline à atteindre pour obtenir des performances anticorrosives optimale :

- Dans le cas du plomb brut, la densité du courant de corrosion chute significativement à partir d'une concentration minimale en monomère d'aniline de 0,25 M. Pour cette même concentration, la résistance de polarisation (R_p) augmente nettement, et l'efficacité protectrice (P_i) atteint plus de 95%.
- Dans le cas du plomb électropoli, la valeur de la densité du courant de corrosion diminue nettement pour la même concentration minimale en aniline : 0,25 M. À cette concentration, la résistance de polarisation (R_p) augmente, la porosité de la couche protectrice diminue, et l'efficacité protectrice (P_i) atteint plus de 85%.

Le comportement des deux surfaces brute et électropoli est identique mais de légères différences sont observées. La surface de plomb brut est exclusivement métallique alors que la surface du plomb électropoli est oxydée à la suite du polissage électrochimique. Cette couche d'oxyde formée à la suite du polissage électrochimique modifie les propriétés anticorrosives du plomb dans l'acide sulfurique sans ajout d'aniline. Le plomb électropoli présente : un potentiel de corrosion plus anodique, une densité de courant de corrosion plus faible, des valeurs de coefficients de Tafel anodique et cathodique plus élevées et une résistance de polarisation plus grande qui traduit une diminution de la vitesse de corrosion du plomb.

3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les études d'impédance électrochimique sont réalisées en appliquant un courant alternatif avec une amplitude de pic à pic de ± 20 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert pour un intervalle de fréquences comprises entre 200 kHz et 0,1 Hz. Les solutions de 40 mL sont désaérées pendant 30 minutes puis maintenues sous courant d'azote pendant la mesure d'impédance. L'électrode est ensuite introduite en solution, puis la mesure d'impédance est lancée après 5 minutes de stabilisation en circuit ouvert.

Comme pour les mesures en polarisation, les échantillons ont été testés par spectroscopie d'impédance en fonction de la concentration en monomères d'aniline comprise entre 0 et 0,5 M que ce soit dans le cas d'électrode de plomb préparée ou non par polissage électrochimique (figure 29).

Les diagrammes de Nyquist pour les échantillons non recouverts sont caractérisés par un demi-cercle dont le rayon est homogène à une résistance. Rigoureusement, les abscisses sont homogènes à la résistance (partie réelle de l'impédance) et les ordonnées correspondent à la réactance (partie imaginaire de l'impédance). Les diagrammes de Nyquist pour les échantillons recouverts sont caractérisés par 2 demi-cercles aplatis dont les rayons sont homogènes à des résistances. Ces deux demi-cercles sont joints par un segment orienté à 45° lié aux phénomènes de diffusions.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour le système plomb dans l'acide sulfurique en présence d'aniline sont très similaires à ceux déjà observés dans la littérature pour des modélisations de recouvrement non homogène ou poreux (figure 30b). Ces études concernent les peintures sur métaux [147, 148], la corrosion des aciers utilisés pour les pipelines [133-135] par le CO_2 , ou encore pour la formulation de lubrifiants ou de solutions de rinçage pour les outils de coupe et de refroidissement en industrie [132]. Dans le cas de l'électrode immergée dans l'acide sulfurique en présence d'aniline, le circuit électrique correspond à un circuit équivalent de Randles associé à un circuit équivalent de Nernst caractérisant une couche de diffusion²⁰ d'épaisseur finie, où R_e représente la résistance d'électrolyte, C_d la capacité de double couche et R_f la résistance faradique de l'interface de dissolution du métal (zone de corrosion) composée d'une résistance de transfert de charge R_t et d'une résistance de

²⁰ La couche de diffusion des ions Pb^{2+} est liée à l'oxydation du plomb métallique et à son passage en solution (dissolution du métal).

Warburg Z_w . La couche protectrice liée à la présence d'inhibiteur de corrosion en solution est classiquement représentée par l'association en parallèle d'un condensateur C_p et d'une résistance ionique R_i [145].

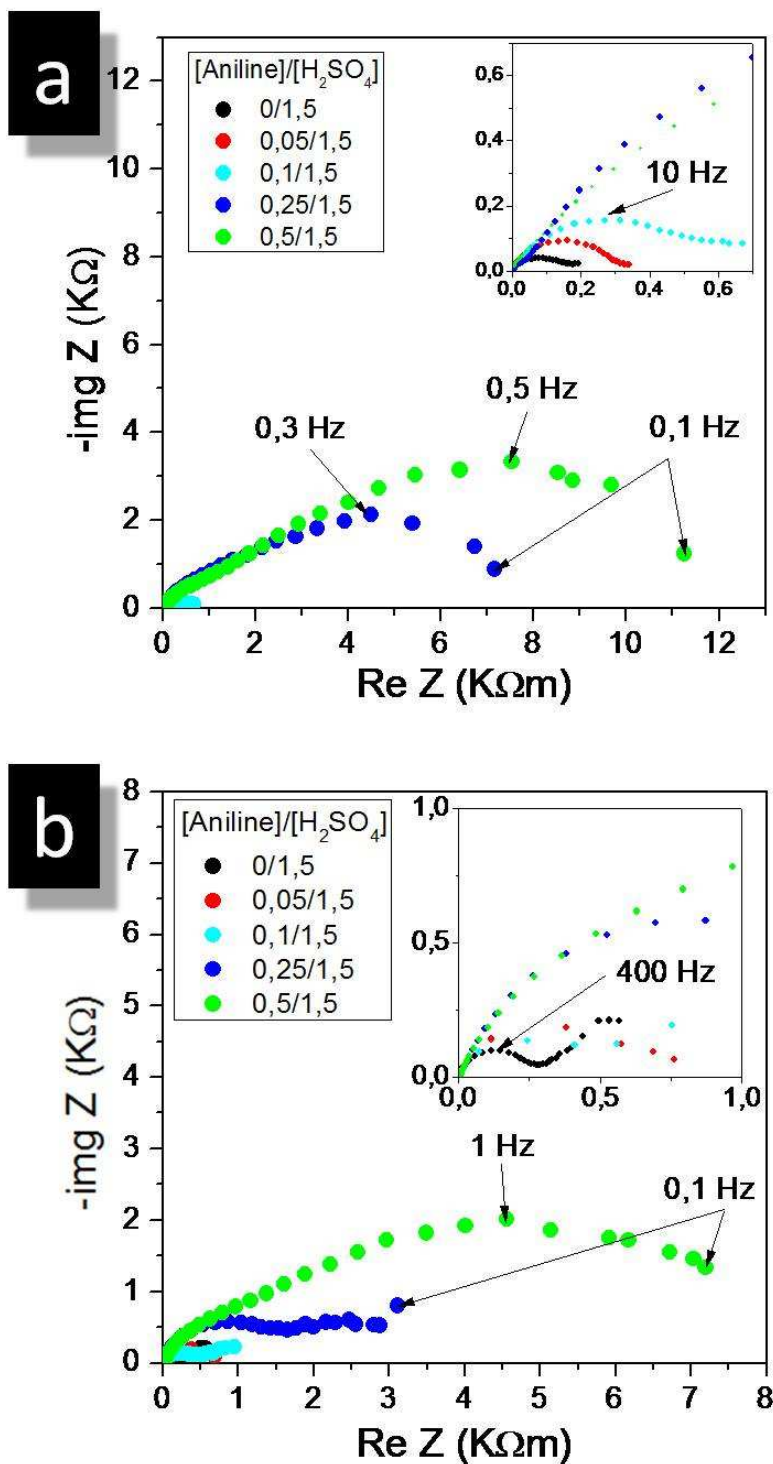


Figure 29: Diagramme de Nyquist du plomb avant (a) et après (b) polissage électrochimique dans 1,5 M H_2SO_4 avec une concentration en monomères d'aniline de 0, 0,05, 0,1, 0,25 et 0,5 M.

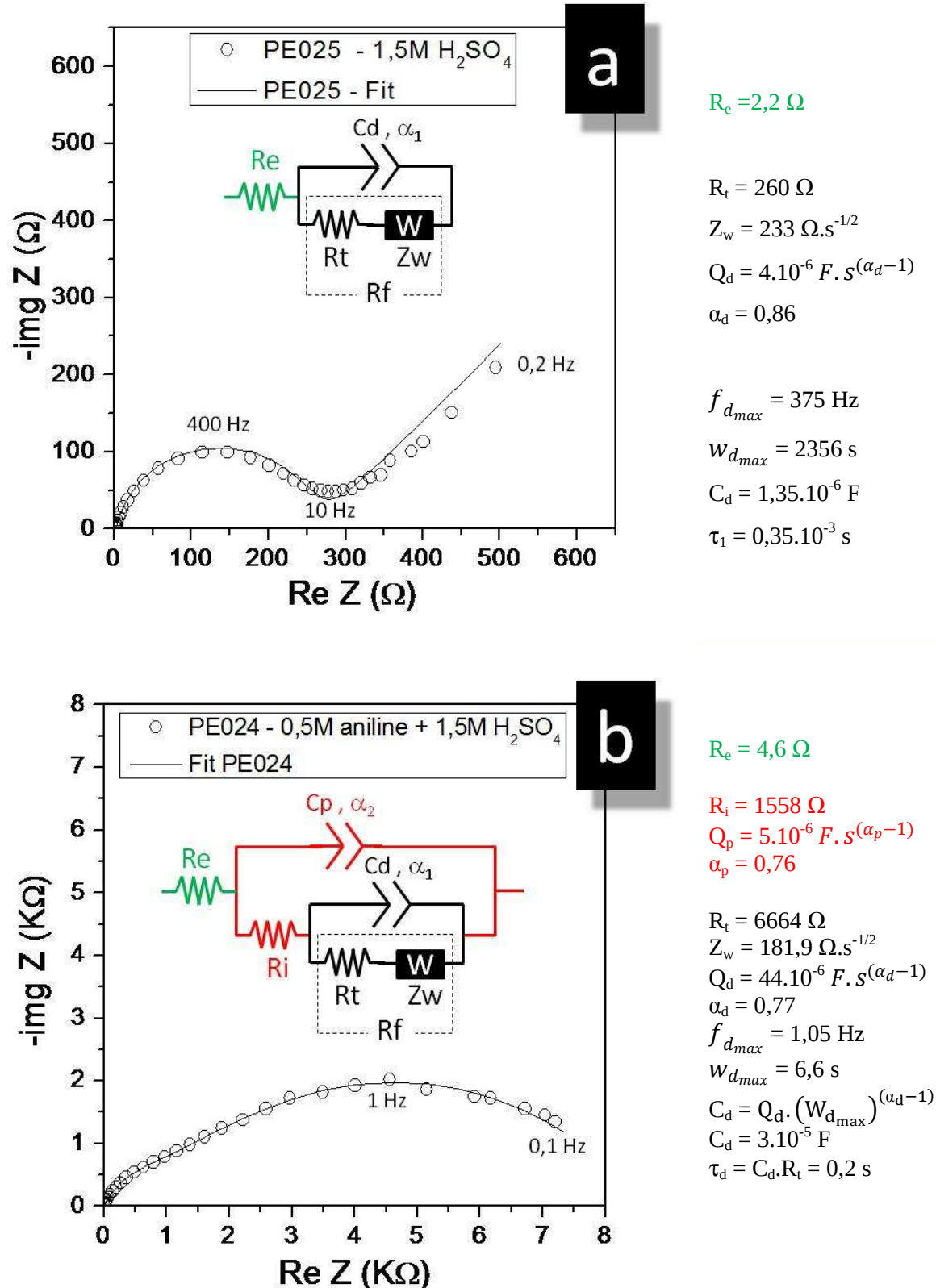


Figure 30 : Circuits équivalents simplifiés du système plomb électropoli sans (a) et avec (b) inhibiteur de corrosion.

Les circuits équivalents simplifiés des systèmes mesurés sans et avec aniline sont représentés figure 30a et 30b respectivement. Les paramètres intervenant dans la modélisation des systèmes représentés à la figure 30 sont résumés dans le tableau 9. Concernant l'électrode immergée dans l'acide sulfurique sans ajout d'aniline, le circuit électrique correspond à un circuit équivalent de Randles où R_e représente la résistance d'électrolyte, C_d la capacité de double de couche et R_f la résistance faradique de l'interface de dissolution du métal (figure 30a). La résistance faradique R_f correspond à l'association en série d'une résistance de transfert de charge R_t lié à la cinétique de la réaction de corrosion du plomb tandis que la résistance de Warburg Z_w est liée à la diffusion des ions Pb^{2+} dans une solution de couche de diffusion infinie [149].

R_e	Ω	Résistance de l'électrolyte
R_t	Ω	Résistance de transfert de charge
R_i	Ω	Résistance ionique du film
Z_w	Ω	Diffusion de Warburg
Q_d	$F.s^{\alpha_d-1}$	Élément à phase constante de la double couche métallique
α_d	-	Coefficient lié à Q_d
fd_{max}	Hz	Fréquence pour laquelle la valeur de Z_{img} est maximale
$wd_{max} = 2\pi fd_{max}$	s	Période pour laquelle la valeur de Z_{img} est maximale
$C_d = Q_d(wd_{max})^{\alpha_d-1}$	F	Capacité de double couche du métal
Q_p	$F.s^{\alpha_p-1}$	Élément à phase constante du film
α_p	-	Coefficient lié à Q_p
fp_{max}	Hz	Fréquence pour laquelle la valeur de Z_{img} est maximale
$wp_{max} = 2\pi fp_{max}$	s	Période pour laquelle la valeur de Z_{img} est maximale
$C_p = Q_p(wp_{max})^{\alpha_p-1}$	F	Capacité du film
$\tau_d = C_d.R_t$	s	Constante de temps du métal
$\tau_p = C_p.R_i$	s	Constante de temps du film

Tableau 9: Résumé des paramètres intervenant dans la modélisation du système représenté Figure 30.

Les valeurs des paramètres associés aux résistances et aux capacités sont indiquées sur la figure 30, en face du circuit équivalent correspondant. Ces valeurs ont été obtenues après affinement des données expérimentales (phénomènes électrochimiques) par rapport au modèle théorique (association de résistances et de condensateurs). L'affinement a été réalisé avec la fonction « Z Fit » du logiciel Ec-Lab dont les paramètres sont énumérés et définis dans le tableau 9.

3.3 Influence du temps d'immersion

Lors des tests de caractérisation réalisés hors solution, il existe toujours une possibilité que l'échantillon soit modifié lors des étapes de nettoyage et de manipulation de l'échantillon. Ainsi, dans le but de confirmer ou d'infirmer les tests réalisés ex-situ en FTIR et WDS des mesures d'impédance électrochimique sont réalisées

Cette fois ci, l'influence du temps d'immersion est étudiée, une première électrode de plomb brut est immergée dans l'acide sulfurique seul tandis qu'une seconde est plongée dans un milieu contenant 0,5 M de monomère d'aniline (figure 31). Après 7 heures d'immersion le diamètre du demi-cercle de Nyquist reste constant. La valeur de la résistance faradique de l'électrode en milieu acide seul atteint quelques centaines d'ohms tandis que celle en présence des monomères d'aniline est de quelques centaines de kilo ohms. L'électrode de plomb semble stabilisée après 7 heures d'immersion dans la solution d'acide sulfurique 1,5 M contenant 0,5 M d'aniline car le demi-cercle de Nyquist reste constant entre 7 et 24 heures d'immersion (figure 31b).

Le diagramme de Bode représenté à la figure 32 correspond aux données du diagramme de Nyquist de la figure 31b. Ces données correspondent à l'évolution d'une surface de plomb électropoli en fonction du temps d'immersion dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M contenant 0,5 M d'aniline. Le diagramme de Bode montre l'apparition d'une nouvelle phase à haute fréquence qui augmente de manière continue avec le temps. Cette constante augmentation avec un décalage vers les plus hautes fréquences est liée à la croissance de l'épaisseur du film²¹ de molécules inhibitrices [150]. Les deux pics du diagramme de Bode reflètent deux processus principaux à la surface de l'électrode avec des cinétiques électrochimiques différentes. Le premier à basse fréquence autour de 10 Hz est lié au processus de corrosion du plomb. Tandis que le pic à haute fréquence est attribué au film de molécules inhibitrices de corrosion [147, 148].

²¹ « film » = voir les précisions à la fin de la section 3.3.

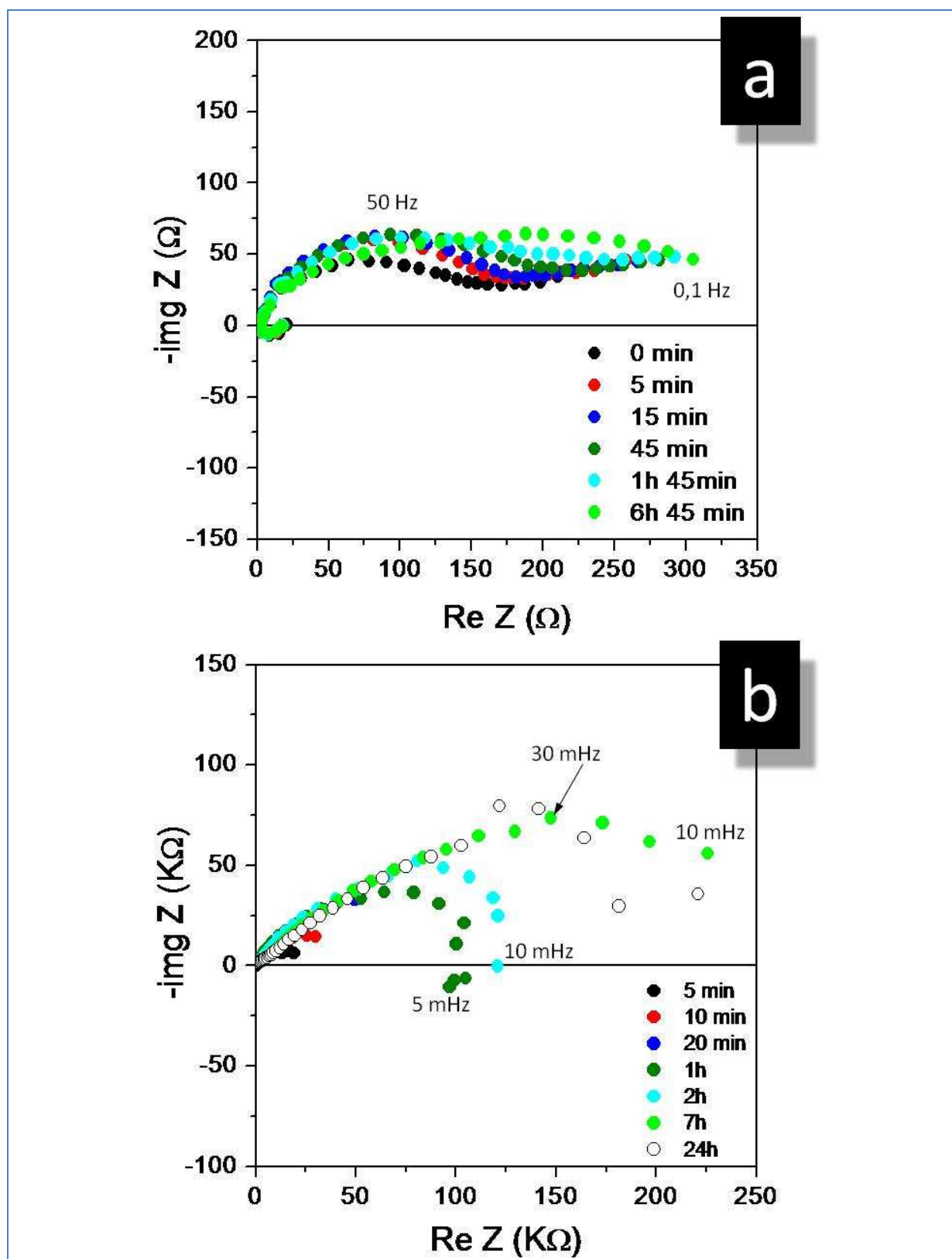


Figure 31 : Diagramme de Nyquist du plomb brut sans (a) et avec (b) ajout de monomère d'aniline (0,5M) en fonction du temps d'immersion dans 1,5 M H_2SO_4 .

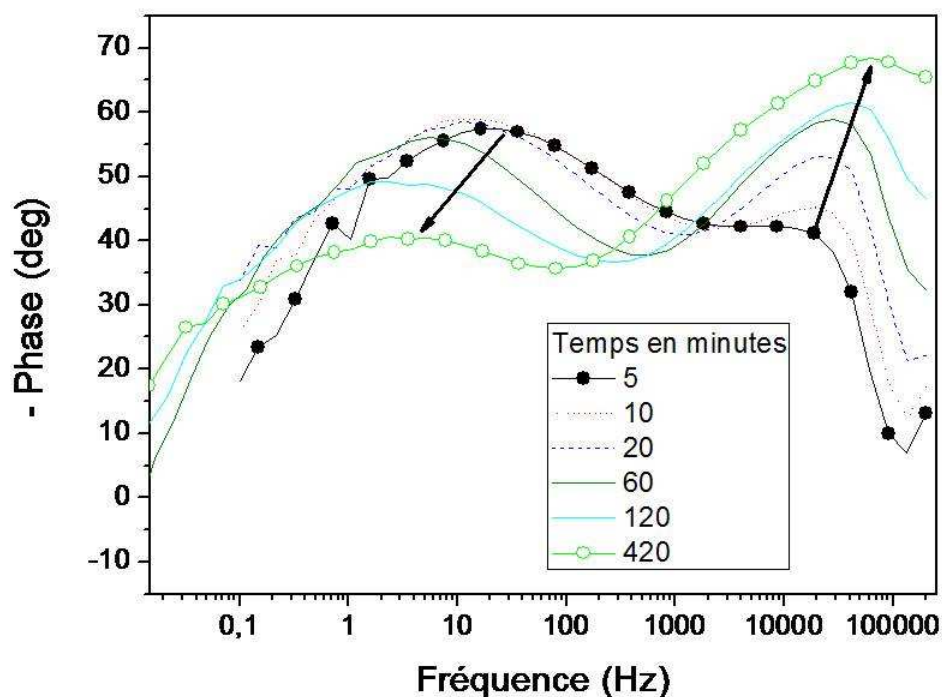


Figure 32 : Diagramme de Bode du plomb brut dans l'acide sulfurique 1,5 M avec une concentration de 0,5 M d'aniline en fonction du temps d'immersion entre 5 et 420 minutes.

Les expériences d'immersion du plomb dans la solution mixte H_2SO_4 /aniline (soit 1,5/0,5 M) laissent supposer que la couche de protection contre la corrosion est liée à l'adsorption de molécules organiques à la surface du métal. L'amélioration des propriétés anticorrosives du métal ne semble pas liée à la formation d'un produit insoluble à la surface du plomb (polymère, couche greffée, produits inorganiques de passivation...) car la résistance de transfert de charge augmente lentement et se stabilise seulement après 7 heures (figure 30). Pour exemple, le potentiel libre du plomb brut dans une solution d'acide sulfurique (1,5 M) se stabilise au bout de 20 minutes. Cette durée est la limite minimale pour former une couche de produits de corrosion stable dans l'acide sulfurique 1,5 M.

Ce comportement peut être expliqué par une organisation des molécules inhibitrices à la surface du plomb sous la forme d'une couche de plus en plus épaisse. Puis, après 7 heures d'immersion, la valeur de la résistance de transfert de charge est constante, la protection contre la corrosion n'est plus améliorée. Au bout d'une certaine durée, la couche de molécules adsorbées atteint une épaisseur critique pour laquelle la protection anticorrosion est maximale.

Cependant ce film moléculaire est très peu adhérent à la surface du métal et peut être éliminé par simple rinçage comme indiqué par les analyses FTIR et WDS (§ 3.4).

3.4 Caractérisation ex-situ (FTIR et WDS)

Les caractérisations ex-situ ont été réalisées sur plomb brut. Les spécimens de plomb brut sont immergés soit dans l'acide sulfurique 1,5 M seul soit dans l'acide avec une concentration en monomère d'aniline de 0,5 M. L'immersion est réalisée à deux temps différents, le premier de 10 minutes correspond au temps de réalisation d'une séquence de spectroscopie d'impédance électrochimique. Une immersion plus longue de 15 heures est réalisée afin de pouvoir mieux mettre en évidence les phénomènes amplifiés par rapport à ceux apparaissant après 10 minutes. Les échantillons sont lavés avant toute caractérisation physique par rinçage à l'eau distillée puis à l'éthanol et séchés.

FTIR – Les spectres infrarouges des spécimens immergés dans la solution contenant les monomères d'aniline ne montrent pas de bandes d'absorption supplémentaires comparées aux spécimens plongés dans la solution d'acide seul. Il n'y a pas de nouveaux groupements moléculaires à la surface du plomb liés à la présence d'aniline dissous en solution (figure 33).

WDS – Les spectres de dispersion des longueurs d'ondes réalisés à partir des échantillons de la figure 31 ont confirmé l'absence d'atome d'azote soit l'absence de toute molécule azotée tels que les oligomères dérivés de la polyaniline (dimères ou trimère de polyaniline).

La couche part au rinçage alors l'aniline réagit comme un réactif dissous en solution et non comme une espèce insoluble formée ou adsorbée de manière irréversible à la surface de l'électrode.

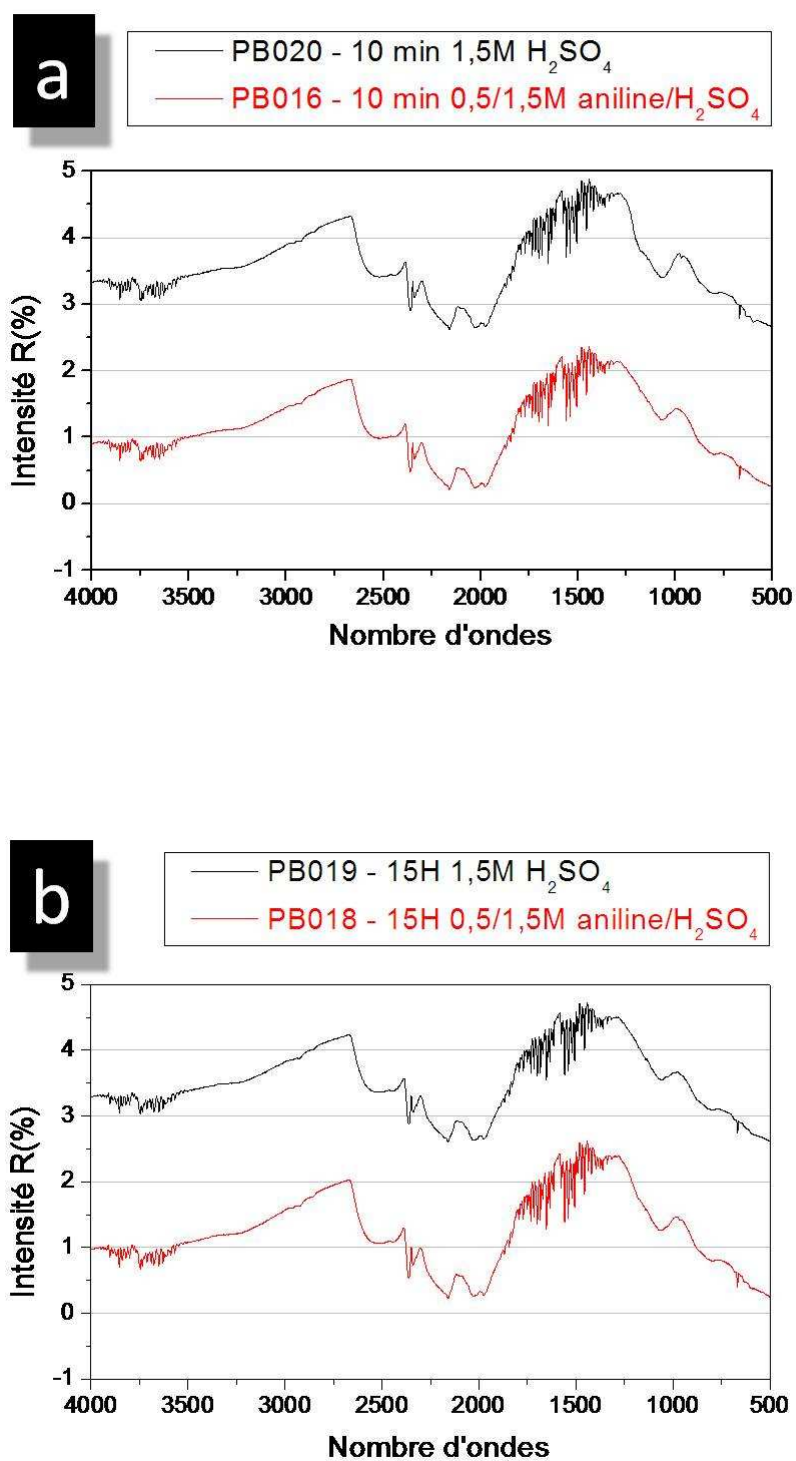
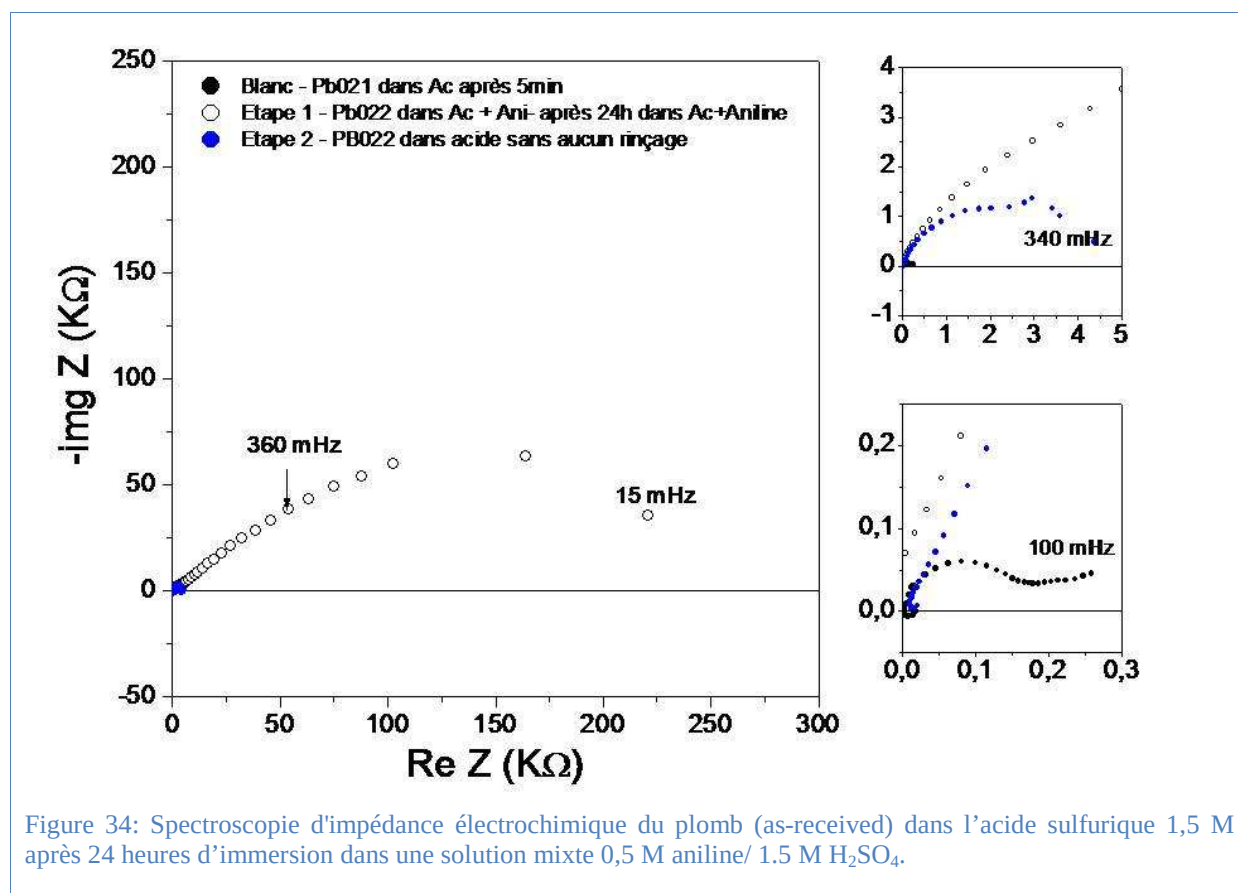


Figure 33: FTIR du plomb brut après immersion dans 1,5 M H_2SO_4 puis en présence de monomère d'aniline (0.5 M) après 10 minutes (temps d'une impédance) (a) et 15 heures (b).

3.5 Effet de commutation

Une dernière expérience a été menée afin de tester le comportement d'une électrode plongée à tour de rôle dans des solutions d'acide sulfurique contenant ou non des monomères d'aniline dissous.

Une électrode de plomb brut a été maintenue 24 heures dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M contenant une concentration en monomères d'aniline de 0,5 M. Une mesure d'impédance a été réalisée en appliquant un courant alternatif avec une amplitude de pic à pic de ± 20 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert pour un intervalle de fréquences comprises entre 200 kHz et 0,1 mHz (figure 34, cercles noirs). Cette même électrode est sortie de la solution mixte puis immédiatement plongée, sans subir aucun rinçage, dans une solution contenant uniquement de l'acide sulfurique. Une mesure d'impédance a été réalisée selon les mêmes conditions dans la solution acidifiée sans monomères d'aniline (figure 34, disques bleus). La résistance de transfert de charge mesurée diminue (50 fois) avec la diminution de la concentration en monomère d'aniline.



Il apparaît que l'aniline réagisse comme un réactif dissous en solution qui est adsorbé à la surface du plomb de manière réversible et dont la concentration à la surface de l'électrode dépend de la concentration de l'électrolyte.

3.6 Conclusion

Les propriétés anticorrosives de l'aniline dissoute en milieu acide sulfurique ont été étudiées par polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction de la concentration en aniline et du temps d'immersion pour des électrodes de plomb préparées ou non par polissage électrochimique. Les résultats observés sont :

- Les propriétés anticorrosives s'améliorent avec la concentration en aniline. La diminution de la densité de courant de corrosion a été observée. L'augmentation de la résistance de polarisation (R_p) et de l'efficacité inhibitrice (P_i) ont elles aussi été observées, (tableau 7 et 8).
- Les propriétés anticorrosives s'améliorent avec le temps d'immersion dans une solution contenant de l'aniline. L'augmentation de la résistance de transfert de charge a été observée en fonction du temps d'immersion (figure 30 et 31).
- L'effet de commutation observé indique qu'il y a protection du plomb seulement en présence d'aniline.
- L'amélioration des propriétés anticorrosives n'est pas liée à l'électrolyte (mélange acide + aniline) car les résistances de l'électrolyte (R_e) et de Warburg (Z_w) n'évoluent pas après ajout d'aniline. Alors que la résistance de transfert de charge (R_t) augmente en présence d'aniline. Ceci indique que les monomères d'aniline se physisorbent à la surface du plomb.

Il apparaît que l'amélioration des propriétés anticorrosives du plomb ou l'inhibition de l'oxydation du plomb en sulfate de plomb soit lié à la présence de monomères d'aniline dissous en solution et non à la formation de produits insolubles à la surface de l'électrode.

Ces travaux permettent de conclure que l'aniline est un inhibiteur de corrosion en solution d'acide sulfurique pour la réaction d'oxydation du plomb en sulfate de plomb.



CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS ANTICORROSIVES DE LA POLYANILINE

Introduction au chapitre 4

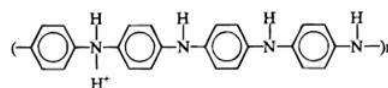
La polyaniline

i4.1 Les différentes formes de la polyaniline

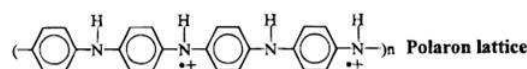
Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont des chaînes organiques aliphatiques ou aromatiques composées d'insaturations et d'hétéroatomes (N, O, S, P) possédant des doublets électroniques libres. La conjugaison du système π sur un très grand nombre d'unités monomères assure le transport des électrons d'une extrémité à l'autre de la chaîne.

Les différentes formes de polyaniline (PANI) sont résumées à la figure 35, [109]. La leucoéméraldine (jaune) est la forme réduite de la polyaniline. Elle est stable pour les potentiels les plus négatifs. La pernigraniline (violet) 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 leucoéméraldine 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) [151].

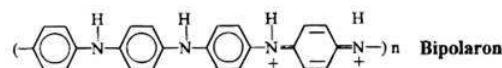
Leucoemeraldine base



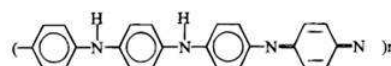
Leucoemeraldine salt



Emeraldine salt



Emeraldine base



Pernigraniline

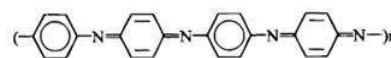


Figure 35: Les différentes formes de la polyaniline proposées par Bernard et al. [109].

i4.2. Synthèse

La polyaniline peut être synthétisée par voie chimique ou par voie électrochimique. Elle résulte de l'oxydation puis de la polymérisation des monomères d'aniline en milieu acide. Lors de la synthèse chimique un oxydant tel que le persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ est utilisé en milieu acide afin d'initialiser la réaction de polymérisation. Les monomères d'aniline et l'oxydant sont mélangés en milieu acide afin de permettre l'oxydation des monomères et la propagation de la réaction de polymérisation. Après filtration et lavage, le sel d'éméraldine est obtenu (état dopé). Ce sel est ensuite traité avec une base (NH_4OH ou NaOH) afin de le neutraliser et d'obtenir la base d'éméraldine (forme neutre). Les détails de la synthèse chimique sont précisés dans la littérature [151] et un mécanisme de la réaction de polymérisation est proposé à la figure 36.

La synthèse par voie électrochimique ne nécessite pas la présence d'oxydant en solution puisque les monomères sont oxydés à la surface d'une électrode si le potentiel d'oxydation appliqué est suffisamment positif pour oxyder l'aniline, former des radicaux cations et initier la réaction de polymérisation.

Les travaux relatifs à la modification d'une électrode de plomb par électropolymérisation de polyaniline sont présentés au chapitre 4. Avant cela, une étude simple est présentée sur une électrode de carbone afin d'illustrer l'électropolymérisation de la polyaniline et ses propriétés électrochimiques.

L'électrodéposition de la polyaniline à la surface du carbone vitreux a été réalisée dans une cellule à 3 électrodes dont une électrode de référence au sulfate mercurique (E_{MMS}), une électrode de travail de carbone vitreux et une contre électrode de platine. La solution de polymérisation est un mélange d'acide oxalique 0,3 M contenant 0,1 M d'aniline. L'électropolymérisation de la polyaniline a été effectuée par voltampérométrie cyclique à partir du potentiel de circuit ouvert jusqu'à un potentiel anodique de 0,6V/ E_{MMS} , pour le premier cycle. Les cycles suivants ont été réalisés dans le domaine d'électroactivité de la polyaniline, c'est-à-dire entre -0,6 et 0,6V/ E_{MMS} . La vitesse de balayage était de 50 mV/s.

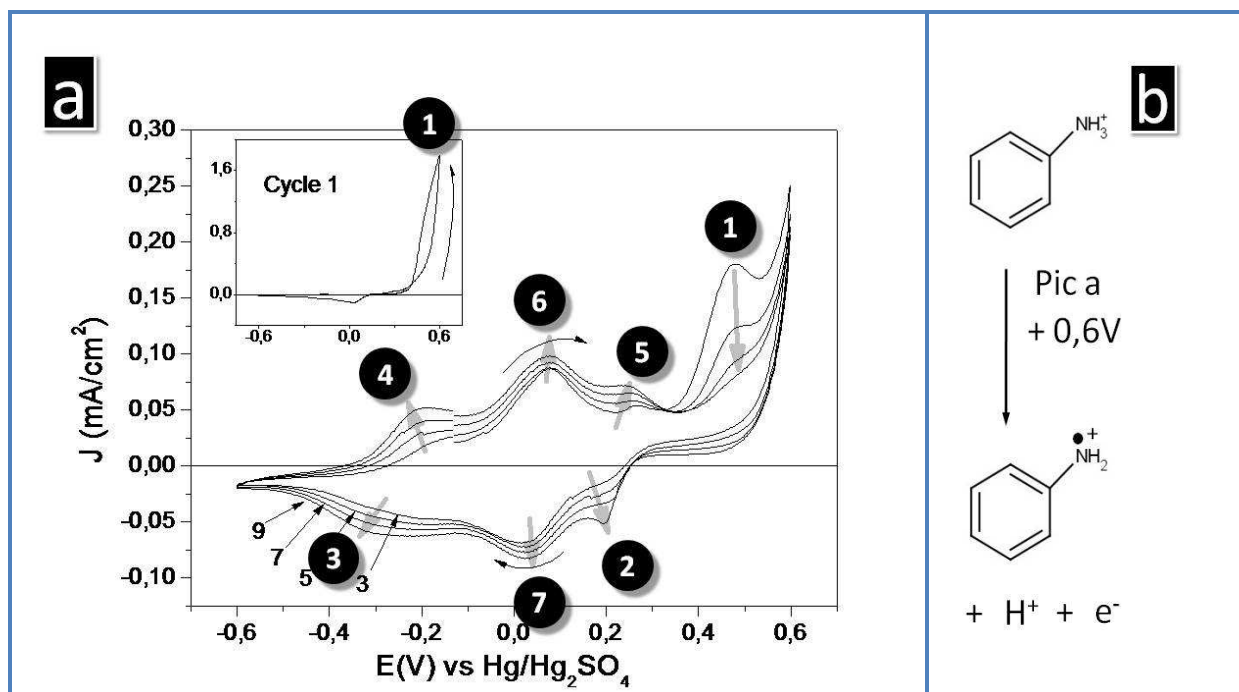
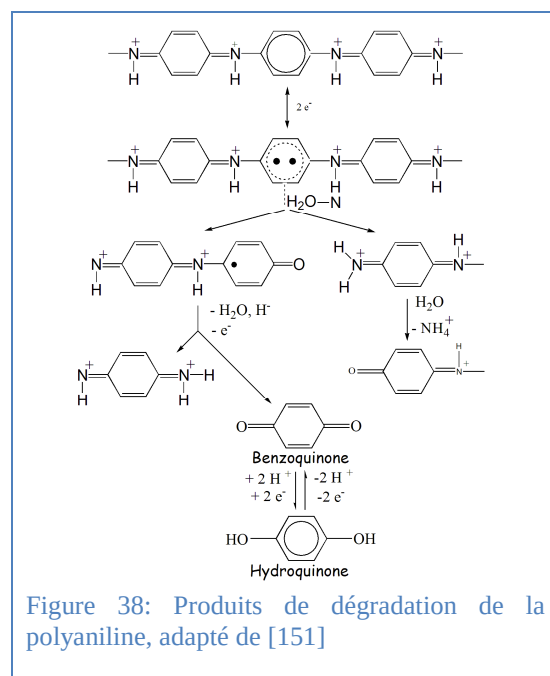


Figure 37: (a) Voltampérogramme cyclique de la polymérisation de l'aniline sur carbone vitreux dans une solution d'acide oxalique à 0,3 M et contenant 0,1 M d'aniline. La vitesse de balayage était de 50 mV/s. (b) Oxydation irréversible des cations anilinium en radical cation (pic 1, insert).

Le voltampérogramme cyclique de la figure 37 (pic 1, en insert) montre une brusque augmentation du courant vers 0,6 V/E_{MMS} lors du premier cycle qui correspond à l'oxydation d'une espèce à la surface de l'électrode de carbone vitreux. Ce pic anodique est le seul à qui il ne correspond aucun pic cathodique sur le voltampérogramme cyclique. Ceci suggère qu'il est associé à l'oxydation de l'aniline pour former de la polyaniline et que cette réaction est irréversible. Plus exactement, il s'agit de l'oxydation de la forme soluble en milieu acide de l'aniline ; soit l'anilinium. Mu et al. [152] se sont intéressés à cette réaction et voulaient déterminer si la réaction mettait en jeu des radicaux libres ou des radicaux cations. Ils ont démontré que la première étape de formation de polyaniline correspond à l'oxydation des cations anilinium en radicaux cations (figure 37b).

Lors des cycles subséquents, le courant anodique du pic 1 diminue suite à l'augmentation de la surface recouverte par le polymère et entraîne une diminution de l'oxydation des monomères et l'intensité des signaux des pics 2 à 7 de la figure 37a augmente continuellement. Ces pics sont caractéristiques de la croissance du polymère à la surface de l'électrode de carbone. Ainsi au fur et à mesure de la polymérisation, l'intensité augmente avec l'épaisseur du film de polymère.

Les processus électrochimiques supplémentaires à ceux caractéristiques de la polyaniline correspondent aux réactions d'oxydation (pic 6, figure 37b) et de réduction (pic 7, figure 37a) du couple hydroquinone/benzoquinone [151]. Ce sont les produits de dégradation du polymère de polyaniline en milieu acide. La réaction de dégradation de la polyaniline est due à la coupure des chaînes du polymère et est représentée à la figure 38.



i4.3 Mécanisme de conduction de la polyaniline

i4.3.1 Conduction électronique et dopage

La conductivité des polymères conducteurs est comprise entre 1 et 100 S.cm⁻¹. Elle peut atteindre jusqu'à 10⁵ S.cm⁻¹ pour le polyacétylène [153]. Rappelons que la conductivité d'un conducteur est comprise entre 10⁴ et 10⁷ S.cm⁻¹ ($\sigma(\text{Pb}) = 22 \times 10^6$ S.cm⁻¹, [21]), celle d'un semi conducteur entre 10⁻⁸ et 10³ S.cm⁻¹ ($\sigma(\text{PbO}_2) \approx 5 \times 10^3$ S.cm⁻¹, [9, 154]) et que celle d'un isolant est inférieure à 10⁻⁸ S.cm⁻¹ ($\sigma(\text{TiO}_2) = 10^{-13}$, [155]). Concernant la polyaniline, sa conductivité est mesurée expérimentalement dans la littérature pour des valeurs comprises entre 1 et 3 x 10² S.cm⁻¹ [8, 156]. Ces polymères montrent le comportement électronique d'un semiconducteur. Les orbitales atomiques des atomes du polymère sont combinées pour former des orbitales moléculaires (OM) occupées ou non par des électrons. Les OM occupées forment une bande de basse énergie (plus stable) appelée bande de conduction et les OM vacantes forment un second groupe de plus haute énergie nommé bande de valence.

À l'état neutre l'intervalle, la bande interdite, l'énergie entre l'OM occupée la plus haute en énergie : HOMO (*highest occupied molecular orbital*) et la plus basse vacante : LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) est trop importante pour autoriser le transfert d'électrons d'une bande à l'autre comme dans le cas d'un isolant (bande interdite > 5eV). Strictement, on parle de bande de valence et de conduction concernant les semiconducteurs inorganiques alors que l'on utilise la terminologie de HOMO et LUMO pour les polymères.

i4.3.2 Dopage de type n de la polyaniline (dopage-n)

Lors de la réduction d'un polymère neutre, par gain d'électron, des charges négatives sont délocalisées sur plusieurs segments de polymère. Cette étape de réduction est appelée dopage négatif (dopage-n) car il conduit à la formation de charges négatives et l'électroneutralité est alors normalement assurée par l'insertion de cations provenant de l'électrolyte.

La réorganisation de la forme émeraaldine est permise en présence de NaH ou KH (figure 39) [157].

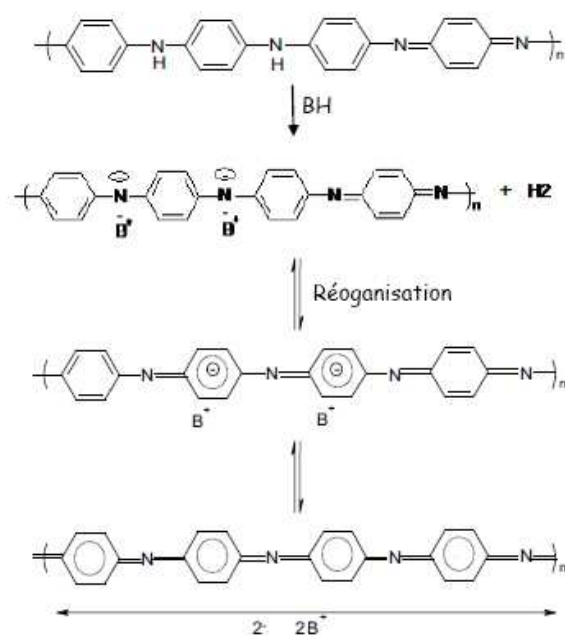


Figure 39: Mécanisme de dopage-n de la polyaniline [157].

i4.3.3 Dopage positif de la polyaniline (dopage-p)

i4.3.3.1 Dopage électronique

L'oxydation du polymère, par perte de charge négatives, entraîne la formation d'un radical cation qui est partiellement délocalisé sur plusieurs unités monomères, appelé alors polaron. Un bipolaron est la délocalisation de deux charges sur un même segment de polymère (figure 40). Les bipolarons sont des radicaux cationiques formés au niveau de l'azote dans le cas de la polyaniline. Cette perte d'électron entraîne une nouvelle organisation des OMs, et des niveaux vacants d'énergies intermédiaires se forment entre la bande de valence et la bande de conduction. Les niveaux de plus hautes énergies sont accessibles aux électrons de la bande de conduction. Une fois le polymère excité, le passage des électrons de la bande conduction vers la bande de valence est désormais possible. Cette étape d'oxydation est appelée dopage positif (dopage-p) car il conduit à la formation de charges positives. Afin de maintenir l'électroneutralité du polymère, les anions de l'électrolyte s'intercalent entre les chaînes de polymère.

i4.3.3.2 Dopage chimique

L'éméraldine base correspond à l'état redox intermédiaire et constitue la forme stable à l'air de la polyaniline. L'éméraldine base est bleue et devient verte lorsqu'elle est protonée (figure 40). En effet selon le pH de la solution les formes bases peuvent être plus ou moins protonées. Cette protonation nécessite l'incorporation concomitante d'un anion afin de conserver l'électroneutralité du polymère et donne lieu aux formes sels.

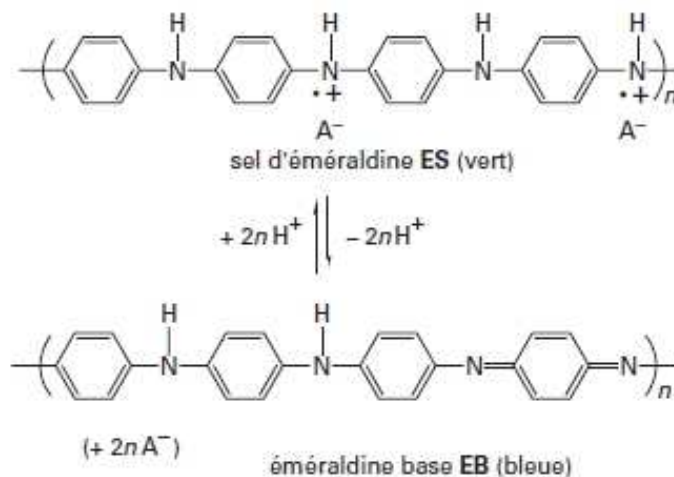


Figure 40 : Mécanisme de dopage-p chimique par protonation de la base émeraude [158].

i4.3.3.3 Résumé des réactions de dopage de type p

Le dopage positif de la polyaniline est le résultat de l'association des processus de transfert électronique et de transfert protonique (acide-base). Le diagramme potentiel/pH de la figure 41 montre deux transitions redox fondamentales, de leucoéméraldine à éméraldine et à pernigraniline. Les transferts d'électrons dans la polyaniline peuvent avoir lieu avec et sans échange de protons. Dans le premier cas le potentiel n'est pas fonction du pH, dans les autres cas l'évolution du pH dépendra du rapport entre les protons et les électrons échangés pendant la réaction. La figure 41 montre que le potentiel d'interconversion des formes bases de leucoéméraldine (LB) en éméraldine (EB) ne dépend pas du pH pour un pH supérieur à 0. À pH inférieur à 0, une augmentation du potentiel du passage de la forme LB en EB est observée en fonction de la diminution du pH parce que la leucoéméraldine est partiellement protonée en milieu très acide. Le potentiel redox des formes ES et PB diminue proportionnellement en fonction de l'augmentation du pH, cette réaction correspond à l'échange de deux protons pour chaque électron. À pH très acide, la pernigraniline se décompose en amines et cétones dû à l'hydrolyse de la liaison entre l'azote imine et le carbone quinoïde [126].

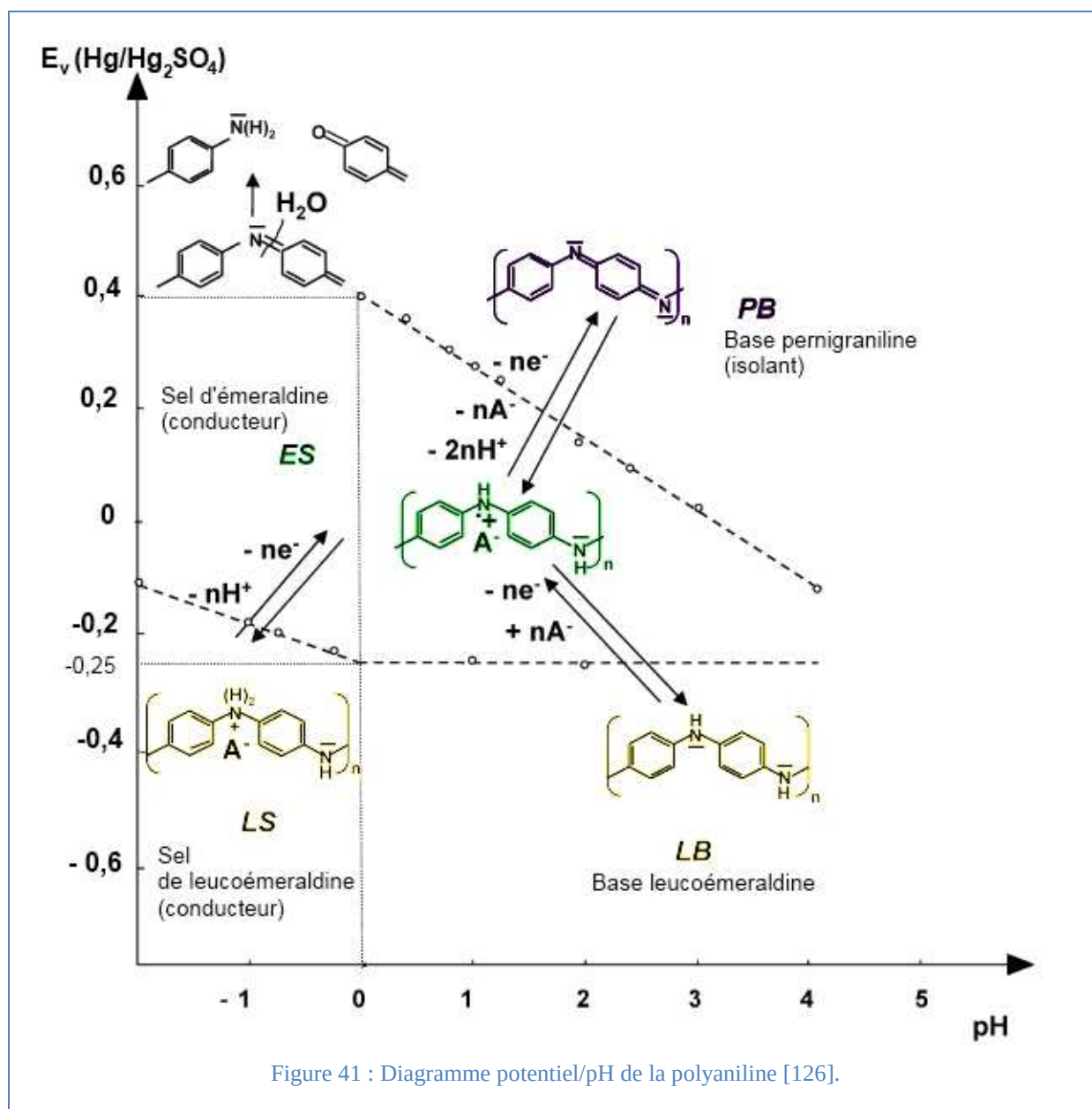


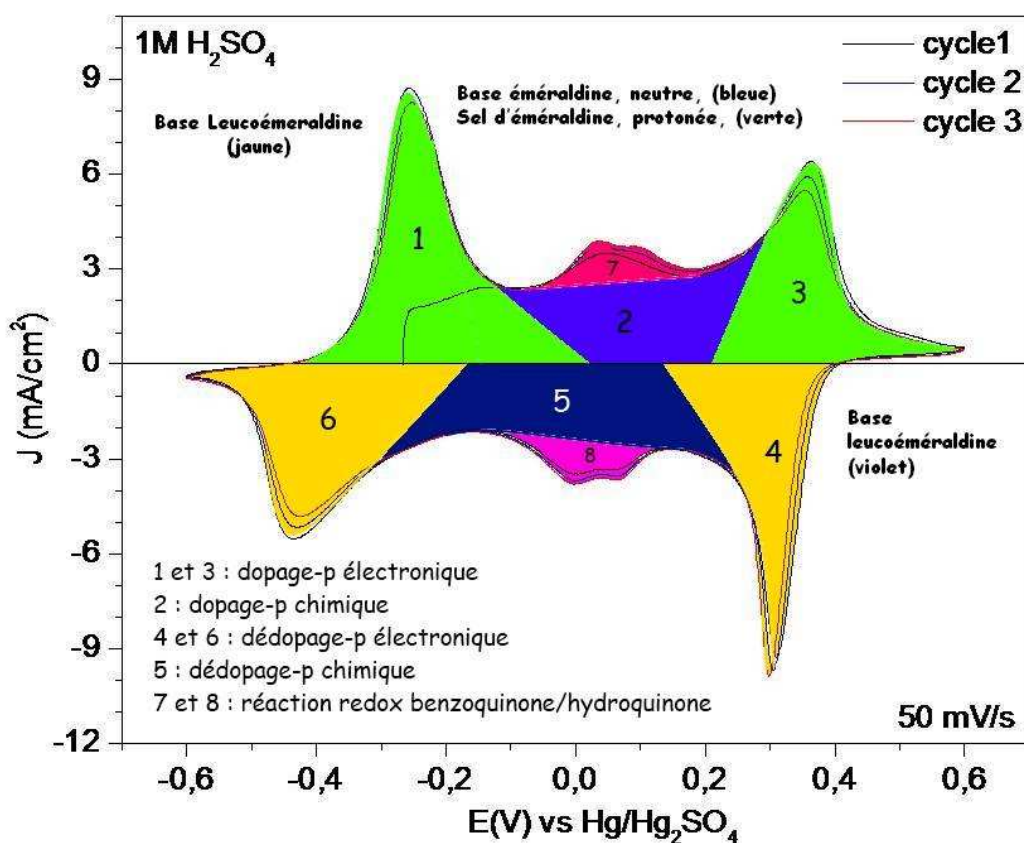
Figure 41 : Diagramme potentiel/pH de la polyaniline [126].

Afin d'observer les courants associés au dopage-p de la PAN en fonction du potentiel, l'électrodéposition d'un film de polyaniline à la surface du carbone vitreux a été réalisée à partir d'une solution molaire d'acide sulfurique (H₂SO₄) contenant 0,1 M d'aniline. La polymérisation du polymère de polyaniline a été effectuée par voltampérométrie cyclique selon les mêmes conditions décrites à la figure 42. À la suite de cette électropolymérisation, l'électrode modifiée est testée par voltampérométrie cyclique à une vitesse de 50 mV/s entre -0,8 V et 0,6 V/E_{MMS} dans une solution d'acide sulfurique sans la présence de molécules d'aniline.

Les réactions observées à la surface de l'électrode de carbone (figure 42) correspondent aux différents états d'oxydation de la polyaniline [151] :

La polyaniline

- Pic 1 : l'oxydation de la leucoéméraldine (incolore-jaune) en éméraldine (verte et bleue sous sa forme protonée),
- Pic 3 : l'oxydation de l'éméraldine (bleue) en pernigraniline (violette - noire),
- Pic 4 : la réduction de la pernigraniline en éméraldine,
- Pic 6 : la réduction de l'éméraldine en leucoéméraldine,
- Les courants associés aux zones 2 et 5 correspondent au dopage/dédopage chimique de la polyaniline en milieu acide (figure 42).



Les courants d'oxydation et de réduction des pics 7 et 8 correspondent à l'oxydation de l'hydroquinone en quinone et à la réaction réversible de réduction des produits de dégradation de la polyaniline (figure 38).

i4.3.4 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 [111], Kinlen [105, 106] et De Berry [113]. Leur travaux sont résumés dans deux articles [159, 160].

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'éméraldine (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 43) :

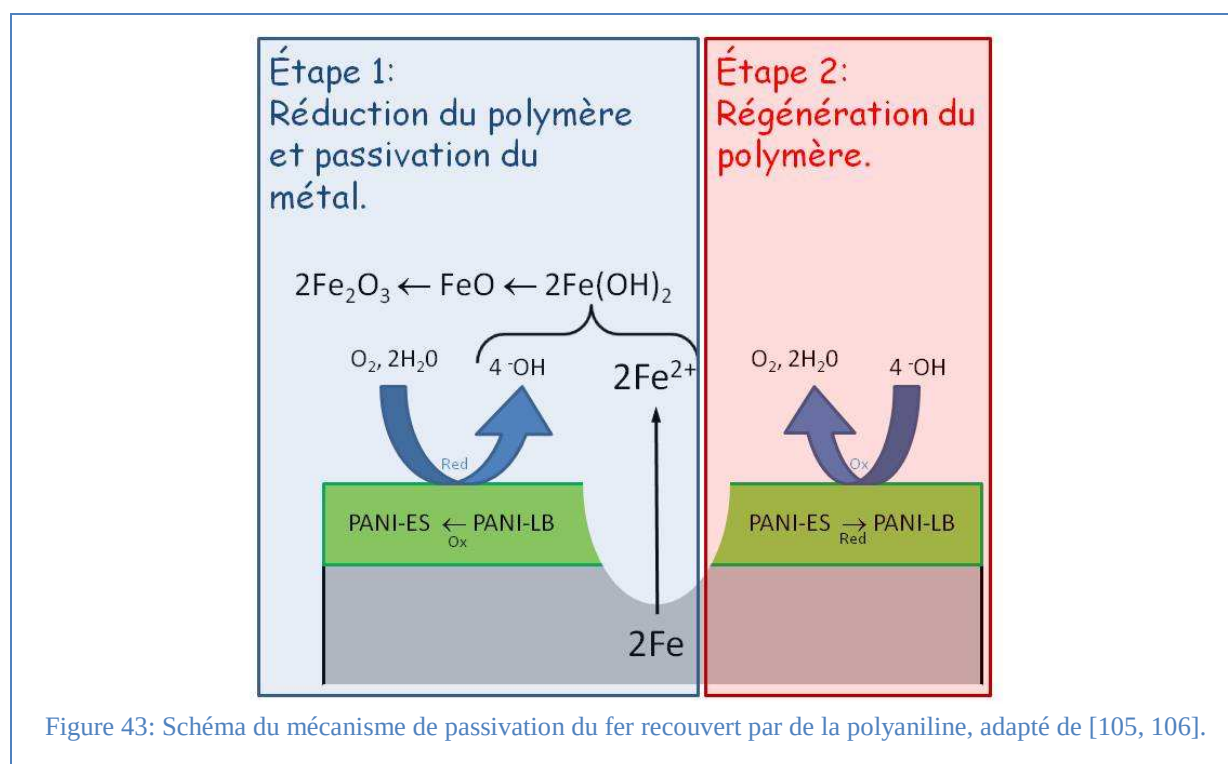
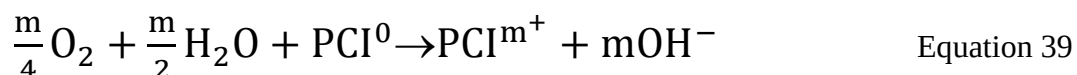
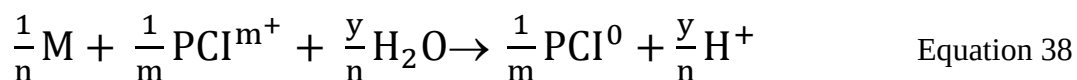


Figure 43: Schéma du mécanisme de passivation du fer recouvert par de la polyaniline, adapté de [105, 106].

Plus généralement, Kinlen a établi la relation de passivation du métal en fonction de n'importe quel polymère conducteur intrinsèque (PCI), selon les équations 38 et 39 :



L'équation 38 correspond à la réduction du polymère et à l'oxydation du métal. L'équation 39 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.

i4.4 Objectifs

Nous avons pris la décision d'utiliser la polyaniline afin de protéger le plomb de la corrosion en milieu acide sulfurique. L'électrochimie semble un moyen efficace pour former un matériau composite où l'interface plomb/polyaniline sera intimement assurée quelle que soit la géométrie du métal à protéger. Cette méthode présente un avantage comparé à d'autres méthodes telles que l'application de peinture. La modification des grilles de plomb par électrochimie permettrait d'insérer l'étape de polymérisation de la polyaniline sur le métal dans le procédé de fabrication de la batterie par bain électrochimique par exemple. Finalement la mise œuvre du procédé s'effectue en milieu aqueux et non organique ce qui constitue un avantage supplémentaire pour une application industrielle.

Le choix de la polyaniline par rapport à d'autres polymères conducteurs est lié aux très bonnes caractéristiques physiques et chimiques de la polyaniline [151]. Simplement, la polyaniline est souvent comparée au polytétrafluoroéthylène pour ses propriétés chimiques, physiques et mécaniques tel que sa résistance aux acides concentrés ou encore sa haute température de fusion. Mais comparé au Téflon, la polyaniline présente l'avantage d'être conductrice en milieu acide comme il a été précédemment expliqué. De plus, son électroactivité, son domaine de dopage positif, est situé à des potentiels plus anodiques que dans le cas des autres PCI tel que le polypyrrole, ainsi la stabilité de la polyaniline est davantage favorable pour travailler à des potentiels plus positifs et éviter au maximum sa

dégradation. Cette caractéristique est très importante pour l'intégration dans une technologie de type acide plomb où les collecteurs de courants sont soumis à des potentiels d'oxydation élevés pour permettre l'oxydation de la matière active de l'électrode positive vers un potentiel de 1,6 V/ E_{MMS} . Des électrodes composites Pb-PANi ont déjà été mises en œuvre pour la protection contre la corrosion du plomb et le maintien dans son domaine de passivation en milieu acide sulfurique dans le but d'obtenir des collecteurs de courant, Pb-PANI plus légers et plus résistants à la corrosion [10, 75, 99, 101]. L'obtention de collecteurs plus légers constitue un nouvel avantage car ce type de matériaux permettraient de diminuer la masse embarquée et augmenter la densité d'énergie de la batterie PbC® ou plomb-acide.

Ainsi le but des travaux réalisés au cours de cette thèse est de parvenir à ce type de collecteur et de comprendre les phénomènes qui ont lieu. Ces travaux résument toutes les étapes nécessaires pour l'obtention de ce type de collecteur, de la préparation du plomb par polissage électrochimique jusqu'aux performances en corrosion.

CHAPITRE 4

Electrodeposition of polyaniline and corrosion-inhibiting coating on lead surface

Abstract

Deposition of polyaniline (PANI) on an as-received and pretreated lead electrode was performed in order to improve the stability of the lead acid current collector. Polyaniline deposits were synthesized using cyclic voltammetry and pulsed or constant current potentiostatic deposition in sulfuric acid media in the presence of aniline. The morphology of coatings and their chemical compositions were evaluated by scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The XPS data clearly indicate that a pure PANI layer is not formed by electrochemical oxidation of aniline on lead. Instead a mixed layer consisting of lead oxide, lead sulfate, polyaniline and its degradation products (quinone species) is produced. The performance of this mixed layer as anticorrosion layer was determined from polarization curves recorded in aqueous 1.5 M H_2SO_4 . Corrosion tests showed that the best coatings decreased the corrosion current density of the electrode material by up to 95% and allowed maintaining lead in its passive state. Long-term cycling was performed by cyclic voltammetry between in 1.5 M H_2SO_4 media. It was found that the deposition of polyaniline yielded a coating with good anticorrosion properties. The voltammetric charge corresponding to the oxidation of lead sulfate to PbO_2 is decreased by 50 % for the coated electrode compared to the as-received lead electrode without a coating.

4.1 Introduction

Besides its cheapness, the main interest for the use of lead as a current collector in a lead-acid battery using sulfuric acid as electrolyte is its natural ability to form an insoluble passive layer thus providing a 'natural' protection against corrosion. On the other hand, the disadvantage is the insulating behavior of lead sulfate that affects the cycling ability of the electrode and also the difficulty to estimate precisely the real performance of the active PbO_2 material deposited on such a current collector, especially when a small amount of PbO_2 is deposited.

For several decades many efforts were made to prevent the corrosion of lead-acid batteries current collector [69]. The corrosion resistance is a major factor in the development of grids for batteries because it directly affects the longevity and performance of the electrochemical device. Approaches that have been investigated to minimize the corrosion of lead include the development of more efficient alloys [71], improved techniques such as electroforming [72], addition of corrosion inhibitors into the electrolyte [73] or covering the metal with a conductive ceramic as barium plumbate [161] or with a conductive polymer layer [10, 74]. In other studies, lead grid used as current collector was replaced by other materials such as Ebonex [76-78], titanium [79, 80, 82-87, 91], vitreous carbon [92-94], carbon graphite [96] and graphite foam [95].

In the literature, very few studies have been performed using polyaniline in lead-acid batteries which were aimed at using of polyaniline as protective coating against grid corrosion and PbO_2 dissolution [75, 98-100]. Furthermore, this conductive polymer can significantly reduce the weight and density of current collectors when deposited onto conductive substrate lighter than lead and thereby increase the specific energy density of the battery [10, 101].

The use of polyaniline for anticorrosion protection of steel and other metals has been widely investigated [102-113]. However, its role in the formation of the passive layer on lead grid in sulfuric acid in lead acid batteries is not fully understood. Furthermore, previous studies have shown that it was quite difficult to electrodeposit polyaniline on lead in sulfuric acid due to the excellent stability of the insoluble lead sulfate layer.

In this work, polyaniline electrodeposition has been carefully investigated and its role in the formation of the passive layer has been elucidated. Corrosion studies have demonstrated

the efficiency of polyaniline coating for use as current collector of the positive PbO_2 electrode in lead-acid battery.

4.2 Experimental

4.2.1 Lead electrode preparation

Chemical and substrates. For all experiments, a lead (99.95%, Goodfellow) rod (length = 3 to 5 mm) inserted in a Teflon rod ($L = 60$ mm, $\varnothing = 10$ mm, Goodfellow) was used as working electrode. The electrical contact was established by a titanium wire welded to the lead substrate. The electrode (6.35 mm diameter disk) has a geometric active surface of 0.317 cm^2 . Before each experiment, the electrode is coarsely polished and cleaned for half an hour in an ultrasonic bath contains 95% ethanol. The electropolished lead electrode is obtained after electrochemical polishing of the as-received electrode. An anodic current density of 380 mA/cm^2 was applied for 10 min. between the as-received lead working electrode and a titanium counter electrode which is parallel to the disc surface of the lead in maintaining a constant stirring in a nitric acid (HNO_3 68-70%, Fisher), acetic acid (CH_3COOH glacial 99.7%, EMD), hydrogen peroxide (H_2O_2 29-32%, EMD) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 75%) medium [114]. The electrochemical measurements were made in a 40 mL cell and include a lead working electrode embedded in Teflon, a carbon paper (Spectracab 2050A, 20 mm x 25 mm x 1.5 mm) used as counter electrode during deposition of polymer or a platinum foil (30x30 mm) counter electrode for electrochemical characterization and corrosion tests. An $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ saturated K_2SO_4 electrode, mercury-mercurous sulfate electrode (MMS), is used as reference electrode.

Apparatus. The electrochemical studies were performed with a VMP3 multichannel potentiostat (Biologic) controlled by EC-Lab software. The scanning electron microscopy images were recorded with a Hitachi S4300 microscope equipped with a Field Emission Gun (FEG-SEM). XPS measurements were carried out with an Axis-165 from Kratos Analytical spectrometer equipped with an Al anode ($\text{Al } k_\alpha$ at 1486.6 eV) with an energy pass of 20 eV for core level spectra and 80 eV for survey spectra. The operating pressure in the analysis chamber was always below 10^{-9} Torr. The core level spectra were referenced to the value of

carbon on native lead oxide C 1s binding energy at 285.6 eV. Data treatment was performed with sensitivity factor corresponding to the Kratos spectrometer.

4.2.2 Polyaniline electrodeposition process

Aniline (ACS 99.5+%) was distilled and then stored in darkness under nitrogen atmosphere at 4°C in a refrigerator. Using a syringe, 2 ml of freshly distilled aniline was added to obtain a monomer concentration of 0.5 M, stirring to obtain a clear solution in a cell containing 40 ml of 1.5 M sulfuric acid deaerated and kept under a nitrogen flow.

In a three-electrode cell, the polymer was electrochemically deposited by potentiodynamic or potentiostatic methods. By the potentiodynamic method, the polymer deposits are formed between -0.8 and 0.6 V / E_{MMS}^{22} on as-received and electropolished electrodes with a scan rate of 50 mV/s [74, 151, 162]. To study the competition between the formation of a passive layer during the immersion of the electrode in sulfuric acid medium and the mechanism of polymer growth on the metal surface, the influence of an electrochemical pre-treatment was studied in the aim of reducing the passivating lead sulfate layer. This was achieved by successive potential sweeps between -2 V/ E_{MMS} and E_{OCP}^{23} in the polymerization solution before performing polyaniline deposition by successive potential sweeps in the electrochemical stability window of the polymer. After electrodeposition of the polymer, the samples were cycled in 1.5 M H_2SO_4 with a scan rate of 50 mV/s to confirm the presence of polyaniline absorbed on the surface. In the same deaerated electrolyte, current densities and corrosion potentials are determined by extrapolation of Tafel plots for cathodic reduction of proton to hydrogen and anodic oxidation from lead to lead sulfate, by cyclic voltammetry on a potential range between -200 mV to +200 mV relative to the open circuit potential with a scan rate of 10 mV/minute after an hour of stabilization at open circuit potential.

²² E_{MMS} = mercury/mercurous sulphate reference electrode.

²³ E_{ocp} = open circuit potential.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Lead electrode pre-treatment

4.3.1.1 Mechanical polishing versus electropolishing

Figure 44 shows SEM micrographs for the surface of an as-received lead electrode is fairly rough (figure 44a). Due to its ductility, mechanical polishing of lead is resulted in the inclusion of fine abrasive particles in the material (figure. 44b) which cause contamination of the electrode and affected the reproducibility of the experiments. In order to get a good reproductibility for the various polyaniline deposits, the lead electrodes were electropolished [114, 117]. Following electropolishing, figure 44c shows that the irregularities on the surface are eliminated by the anodic dissolution of the metal spikes due to their larger current density compared to the flat surfaces [90, 118].

Electropolishing was performed by using the method described earlier by Hernaez et al. [114]. An electrolyte with varying proportions of nitric acid, acetic acid, hydrogen peroxide and ethanol was used to obtain the most homogeneous possible lead surface. Nitric acid allow an increase of the ionic conductivity of the medium, hydrogen peroxide permits the oxidation of metallic lead and acetic acid is used to complex lead ions formed during oxidation. These acids are diluted in ethanol and not in water to limit the formation of surface oxide and promote the anodic leveling instead of the etching. The most homogeneous surface was examined for the mixture 0.6 ml HNO_3 , 2 ml CH_3COOH , 4mL H_2O_2 and 24ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (figure 44c).

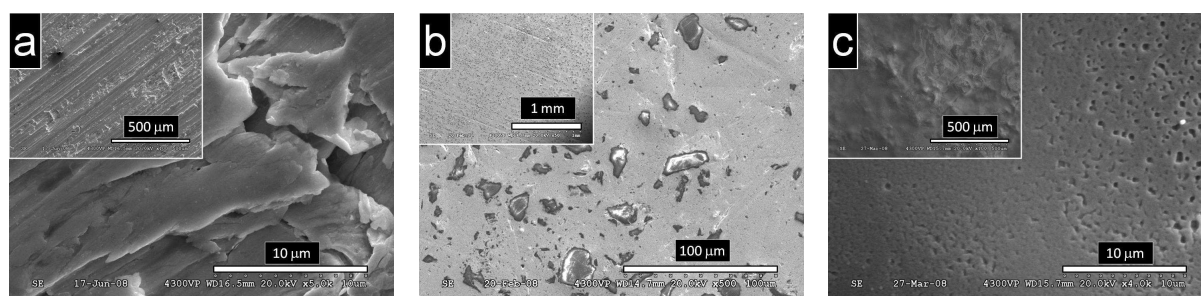


Figure 44: SEM micrographs for an as-received lead substrate before any surface treatment (a) and after mechanically polished with 600 grit emery paper (b) or after electropolishing with a current of 120 mA in 0.6 ml HNO_3 , 2 ml CH_3COOH , 4 ml H_2O_2 , and 26 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ medium (c).

The changes taking place at the anode are the controlling factors in this type of process and thus the most important variable determining the success of electropolishing is the

relationship between current density and voltage for each electrolyte. In our polishing conditions performed with a constant current, it is important to keep a voltage between 12 to 15 V in order to stabilize the system in the leveling anodic domain where the transfer of species is limited. The voltage between the working electrode and the titanium counter electrode depends of the distance between them the two electrodes [118]. During electropolishing step, the distance between the lead surface of the working electrode and the titanium counter electrode increases significantly with the voltage. It is possible to note an increase of 5 V between the beginning and the end of a 10 min electropolishing experiment when the electrodes stay in the same initial position. Consequently, the distance between working and counter electrodes must decrease with the increase of the polishing time to maintain a constant voltage between the two electrodes.

Only few studies have pointed out the drastic effect of polishing process on the electrochemical properties of lead electrodes [114]. The effect of electropolishing is illustrated on figure 45. The polarization curves of electropolished lead electrodes shift to a corrosion potential more anodic with a significant decrease of the corrosion current density compared to the polarization curves of as-received lead electrodes. Due to the electrochemical polishing, the number of corrosion sites is decreasing and the surface is more homogenous compared to as-received lead. Moreover, lead oxide produced after electropolishing forms a passivating layer that protect lead metal from corrosion [114].

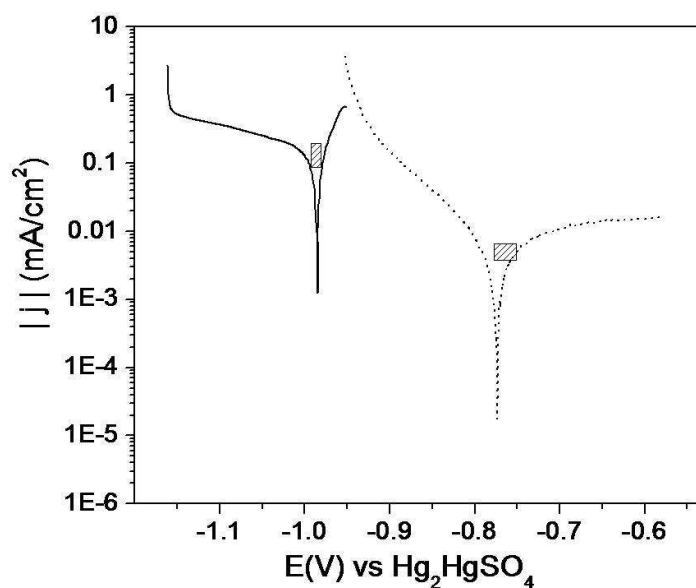


Figure 45: Polarization curves for an as-received lead before (straight line) and after (dot line) electropolishing. Grid areas represent the experimental range value obtained for all samples tested in each case.

We assume that electropolishing process is a key procedure for performing reproducible investigation of lead electrode in acidic medium.

4.3.1.2 Electrochemical pre-treatment: passivating layer reduction

The following conditions have been determined after several studies in order to set up reproducible conditions for electropolymerization. The electropolished working electrode was immersed in the polymerization solution for half an hour which is the time necessary for obtaining a constant open circuit potential. With the aim of reducing the passivating layer (lead sulfate and lead oxide) formed by immersion, ten cyclic voltammetric sweeps were realized in the polymerization solution between -2 V versus the MMS reference electrode and the open circuit potential of the working electrode. The cycling was stopped at -2 V versus the reference electrode just before beginning the polymerization step.

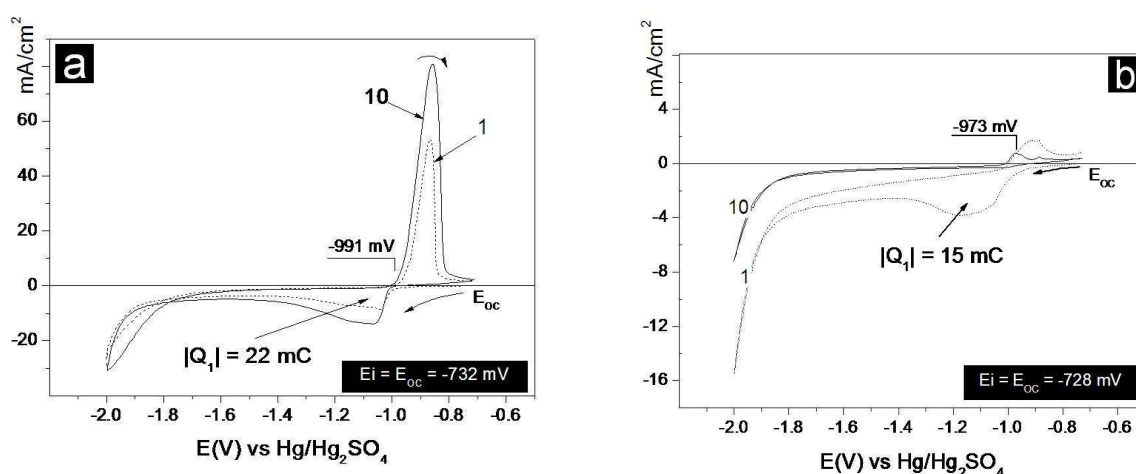


Figure 46: Cyclic voltammogram in 1.5M H₂SO₄ without (a) and with (b) 0.5M aniline for an electropolished lead electrode between the open circuit potential and -2V/E_{Hg/Hg₂SO₄} at the scan rate of 50 mV/s during the lead sulfate reduction after immersion for half an hour at open circuit potential.

In sulfuric acidic media without aniline, an anodic peak is observed at -0.9 V and corresponds to the oxidation from lead to lead sulfate. An increase of the peak current is observed from the first to the 10th sweep. The same behavior is observed for the cathodic peak at 1.5 V associated to the reduction of lead sulfate to lead metal (figure 46a). In the presence aniline in the electrolyte, a decrease of the current associated to these two reactions is observed (figure 46b). It seems that aniline monomers act as a corrosion inhibitor in the case of lead in sulfuric acid solution. Indeed, it inhibits lead oxidation and allows the lead sulfate reduction. The thicknesses of the passivation layer were estimated from 60 to 150 nm from the reduction charge of the first cathodic cyclic voltammetric sweep. There is not a significant

difference of the reduction charge during the first cathodic sweeps between the as-received lead and electropolished lead.

4.3.2 Electropolymerization

The electropolymerization of polyaniline was investigated by cyclic voltammetry in a polymerization solution containing 0.5 M aniline and 1.5 M H_2SO_4 . The first sweep was started at the open circuit potential without or with a previous electrochemical pre-treatment as described above and the cyclic voltammograms were recorded between -0.8 and 0.6 V at a scan rate of 50 mV/s (figure 47). In the case of an electropolished lead electrode without any electrochemical pre-treatment (figure 47a), the first scan shows an anodic peak at -282 mV corresponding to the conversion of lead to lead corrosion products such as PbO and PbSO_4 [19, 32, 163]. The intensity of this anodic peak decreased during the subsequent scans and a small current is still observed after fifty sweeps but apparently it is not possible to grow a polyaniline film at the electrode surface. On the other hand, the first scan for the pre-treated electropolished lead electrode shows a first anodic peak at -600 mV attributed to the oxidation of lead to a $3\text{PbO}/\text{PbSO}_4$ mixture and a second small peak at -250 mV due to the oxidation of lead to PbO [19]. On the two subsequent scans, the decrease of the current suggests that insulating corrosion products are formed on the lead electrode. However, upon further cycling redox waves started to grow and are clearly noticeable on the seventh scans (figure 47b). The anodic peak observed at 294 mV corresponds to the oxidation of the aniline monomers to radical cations at the surface of the lead electrode. The oxidation peak at -0.2 V and reduction peaks observed -0.1 and -0.4 V on the 20th scan are attributed to the oxidation and reduction of polyaniline, respectively [151].

The monotonous increase of these redox waves upon further cycling is consistent with the deposition of polyaniline at the electrode surface. Additionally, the increase of the peak potential separation between the anodic and cathodic peaks upon potential scanning and polymer growth indicates that the deposited layer is somewhat resistive.

These results suggest that the growth of polyaniline and the formation of the passivation layer are competitive processes. The pretreatment, prior to polyaniline electropolymerization, which causes the reduction of the PbSO_4/PbO film on the lead electrode seems to favor the formation of sufficient polymer nucleation sites to promote the growth of polymer after few cyclic voltammetry scans. Presumably, without the electrochemical pretreatment, the

passivation layer prevents the oxidation of the aniline monomers. Obviously, this is not the case on substrates such as platinum [164], gold [165] and carbon [166] that do not form passivation layer in conditions of polyaniline deposition and for which polyaniline deposition is very efficient. This study demonstrates the importance of the lead substrate pre-treatment before the electrochemical deposition. The electrochemical polishing and the reduction of the passivating layer before polyaniline deposition provide geometrical and chemical homogeneity of the substrate and furthermore improve the reproducibility of the experiments.

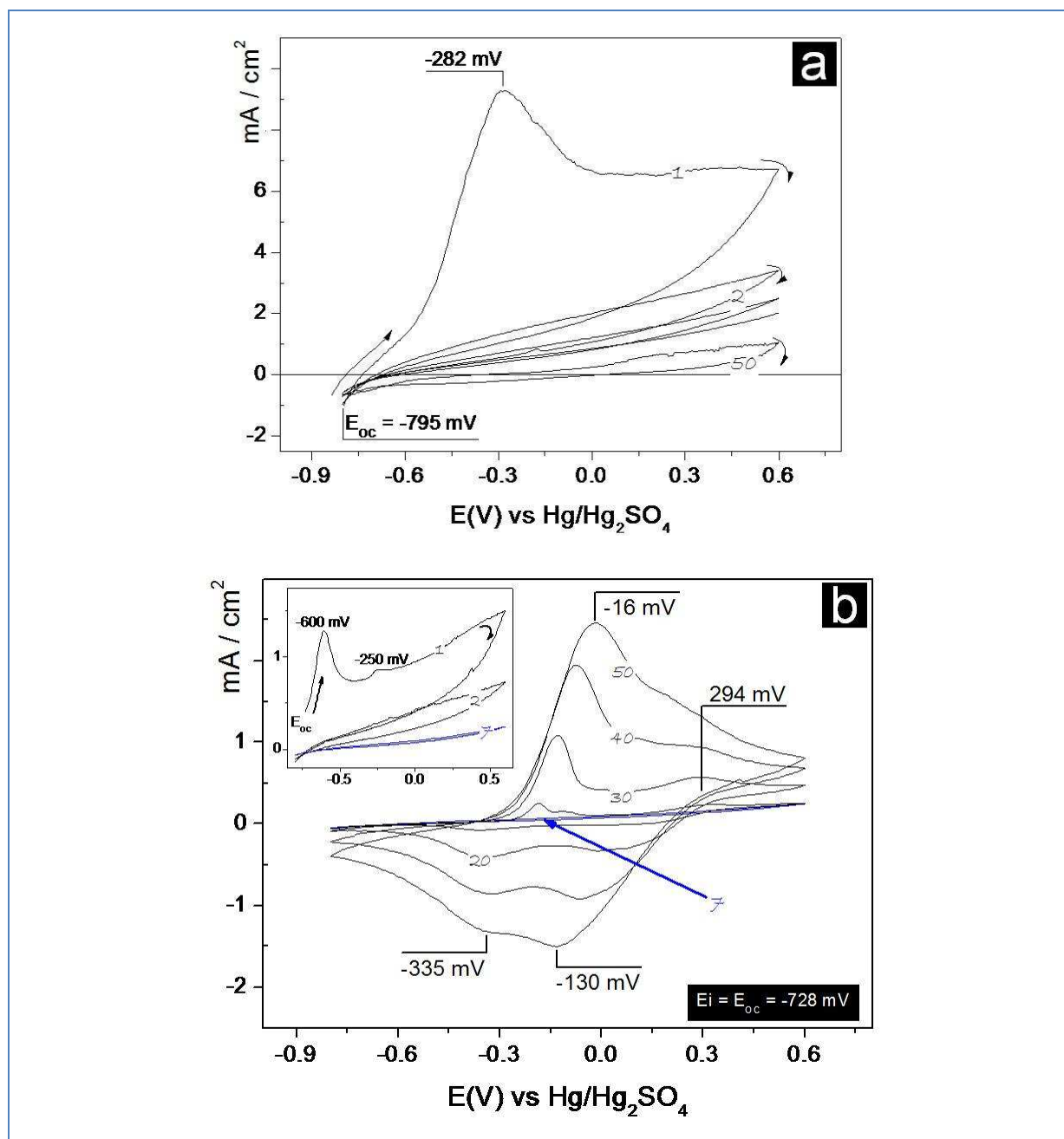


Figure 47 : Cyclic voltammograms for an electropolished lead electrode in the polymerization solution without (a) and with an electrochemical pretreatment (b). The scan rate was 50 mV/s in each case.

The morphology of the lead electrode after potential cycling in the aniline solution was determined by scanning electron microscopy and representative micrographs are presented in figure 48 for the electropolished as well as for the electropolished without (figure 48a) and with pretreatment (figure 48b). The presence of a deposit is clearly seen on the pre-treated lead electrode in contrast to the unmodified lead electrode. The coatings obtained in our experimental conditions are very different from polymers formed on stainless steel [167] or on noble metals [55, 164] which showed nanorods or fibrils but very similar to those previously produced on lead in acidic sulfuric solution [10, 75].

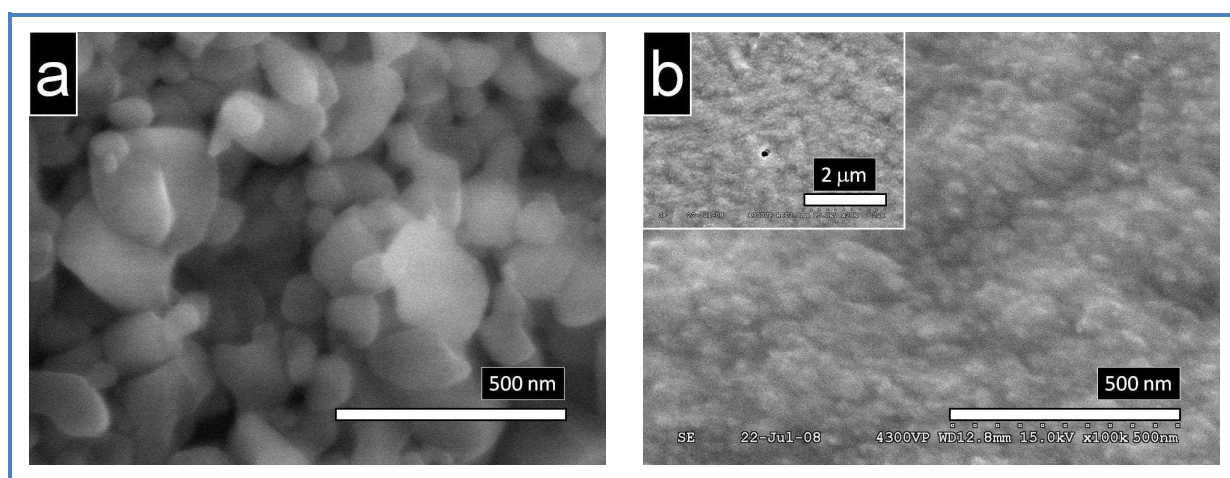
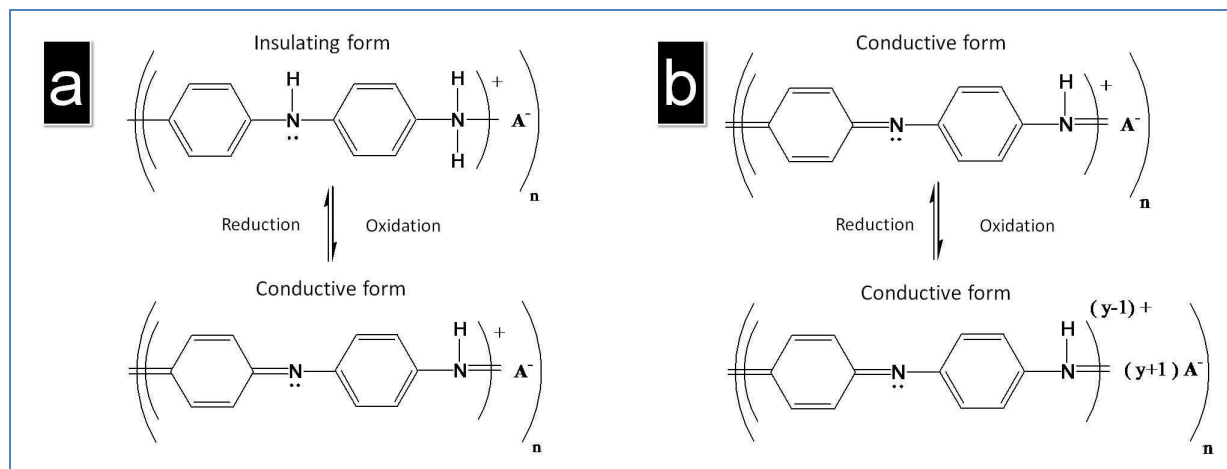


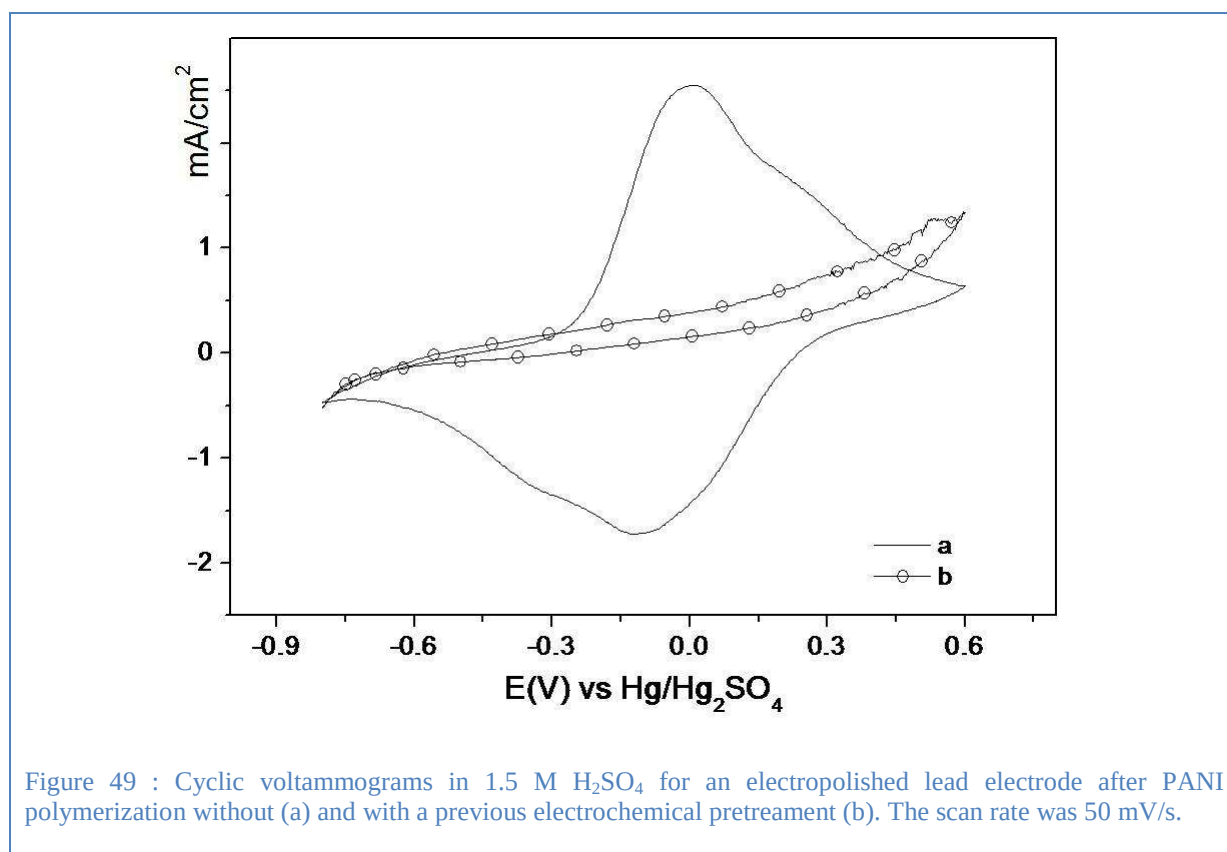
Figure 48 : SEM micrograph of polyaniline on lead after polymerization in 1.5 M H_2SO_4 and 0.5 M aniline by potential cycling at a scan rate of 50 mV/s between -0.8 and 0.6 V versus $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Prior to polyaniline deposition, the lead substrate was ; a) electropolished and b) electropolished and electrochemical pre-treated.

In order to confirm the presence of polyaniline on the lead surface, cyclic voltammetry was recorded in aqueous sulfuric acid solution without aniline. In agreement with the cyclic voltammograms recorded when aniline was present in the electrolyte, figure 49 demonstrates that only the Pb electrode that was electrochemically pre-treated shows the characteristic redox waves of polyaniline. Indeed, only the background current was measured for an electrode without an electrochemical pretreatment. The cyclic voltammogram shows a broad anodic wave with a peak potential of -3 mV and a main reduction peak at -114 mV that are attributed to the redox interconversion of the different polyaniline forms. The cyclic voltammogram of a polyaniline-coated electrode usually shows two sets of redox waves that are attributed to the oxidation of leucoemeraldine to the semi oxidized emeraldine salt (Scheme 1a) and the further oxidation to the emeraldine salt to the pernigraniline form (Scheme 1b) [168]. These redox waves are separated about 600 mV. In our work, only one set of redox waves are noticeable suggesting that the two redox processes overlap. The electrochemical oxidation of polyaniline (also called (p-doping) involves the incorporation of

HSO_4^- in the polymer to maintain the polymer electroneutrality and the reverse process is occurring upon electrochemical reduction.



Scheme 1 : Redox reaction of polyaniline, adapted from [168].



From the voltammetric charge obtained by integration of the redox wave corresponding to the positive doping of polyaniline (figure 49) it is possible to estimate the thickness (e) of polymer deposited by assuming that a voltammetric cathodic charge of $46.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ corresponds to a film thickness of 495 nm [169]. The thicknesses of polyaniline deposits are

estimated between 10 to 500 nm from the anodic and cathodic charge recorded for the doping process observed in the cyclic voltammetric test in acidic sulfuric solution.

4.3.3 Characterization of the protective polyaniline-based layer

4.3.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy

Figure 50 shows the survey spectra of a lead electrode after electropolishing without and with a polyaniline coating prepared via cyclic voltammetry for 200 cycles in 1.5 M H_2SO_4 and 0.5 M aniline between -0.8 and 0.6 V preceded by an electrochemical pre-treatment in the same polymerization solution via cyclic voltammetry between -2 V and the open circuit potential. All the high resolution spectra were corrected with a binding energy of 285.6 eV for C 1s corresponding to the value of carbon on native lead oxide [170]. The spectrum of the lead electrode presents the expected Pb 4f (139 and 144 eV), Pb 4d (414 and 436 eV) peaks. An O 1s peak (532 eV) is also observed and is consistent with the presence of PbO and some surface contamination, as is the case for the C 1s peak (286 eV). Following polyaniline deposition, the spectrum shows additional peaks at 400 eV (N 1s), 169 eV (S 2p) and 234 eV (S 2s) that suggest the presence of a sulfate doped polyaniline layer. However, the fact that the nitrogen peak is very weak relative to the sulfur peaks points to the presence of PbSO_4 at the electrode surface. This will be confirmed later with the appropriate core level spectra.

Although the presence of polyaniline was clearly detected by electrochemical measurements, it is much difficult to confirm its presence by XPS. Indeed, after deposition of thick polymer layer on the lead surface, only the signals related to nitrogen and carbon should be observed. However, for the polyaniline-coated electrode, the signal of lead is visible and the presence of a nitrogen peak is barely observable. Indeed, a low intensity nitrogen component is found between 400 and 403 eV on the low binding energy side of the Pb $4d_{5/2}$ peak, which is very intense compared to the N 1s signal (figure 50). Thus, it seems that only a thin polyaniline layer is formed and covers the metal substrate. Furthermore, the increase of the O 1s peak suggests that polyaniline degradation products such as benzoquinone and hydroquinone were also produced. This will be discussed further below.

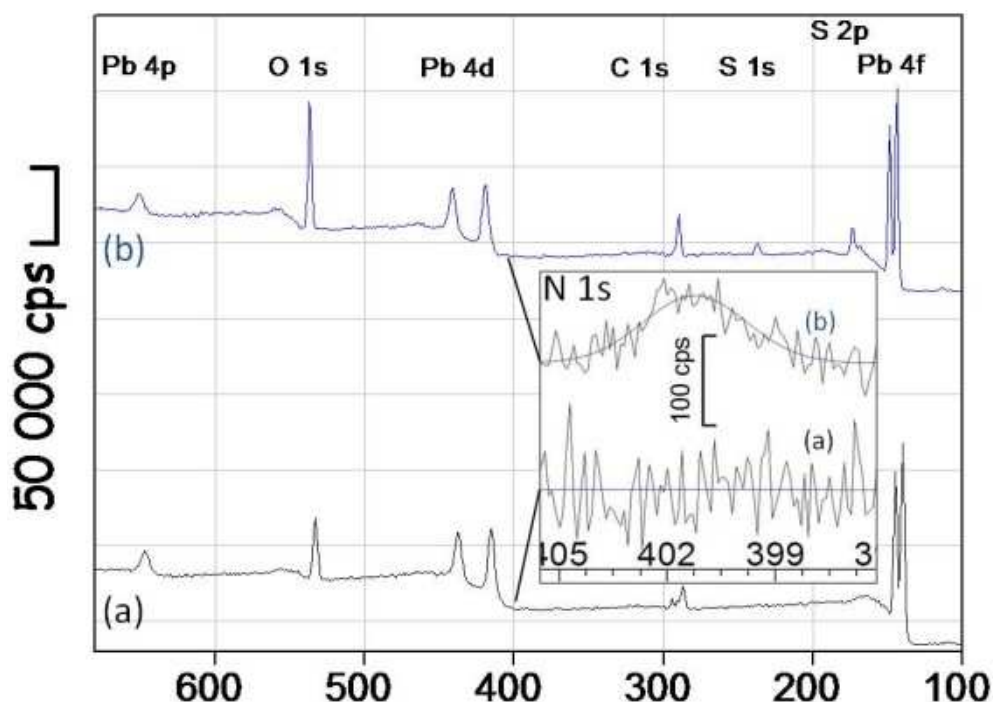


Figure 50 : XPS survey spectra before (a) and after (b) polyaniline deposition performed on electropolished lead electrode, after reduction of the passivating layer, by cyclic voltammetry with a scan rate of 50 mV/s after 200 cycles between $-0.8 \text{ V} \leq E_{\text{MMS}} \leq 0.6 \text{ V}$ in the polymerization solution. N 1s high resolution spectra before (a) and after (b) polyaniline deposition is presented as inset.

Additional experiments were performed in order to get more insight into the nature of the deposit as a function of its thickness. The first set of experiments consisted in recording the XPS spectra as a function of the thickness of the deposit layer, i.e. as a function of the number of cycles performed during the polymerization step, and the relevant spectra are presented in figure 51). In the second set of experiments, a depth profile analysis was carried out by recording the XPS spectra as a function of the ionic etching time with Ar^+ (figure 54). The ionic etching was performed with a voltage of 3 keV and an average current of $3.2 \mu\text{A}$ (and ranging between 1.8 to $4.8 \mu\text{A}$) and yielded an etching rate of 0.1 nm/s, according to equation 21.

The evolution of the Pb 4f high resolution spectra for an electropolished lead and following polyaniline deposition for 10, 100 and 200 cyclic voltammetry cycles is depicted in figure 51. The data clearly indicate that the chemical composition of the surface evolves with the increase of the number of cycles during the electropolymerization. The Pb 4f core level spectrum of electropolished lead electrode presents two sets of doublets corresponding to the Pb $4f_{7/2}$ and Pb $4f_{5/2}$ peaks of metallic lead (at 136.8 eV (136.8 eV [171]) and 141.7 eV,

respectively) and PbO (at 139.1 (139.2 eV [172]) and 143.9 eV, respectively). The metallic Pb peak disappeared on the XPS spectrum of the electrode prepared with 200 cycles and only the Pb 4f_{7/2} and Pb 4f_{5/2} peaks at 140.2 eV and 145.1 eV and associated to PbSO₄ (140.3 eV [173]) are observed. A well-defined S 2s peak at 233.4 ± 0.2 eV is only detected after the polymerization step for each electrode and associated to PbSO₄ (233.3 eV [173]). Thus, it appears that the polyaniline is electrodeposited on a layer of PbO only. The fact that PbSO₄ was detected after the polyaniline polymerization indicate the formation of an hybrid layer.

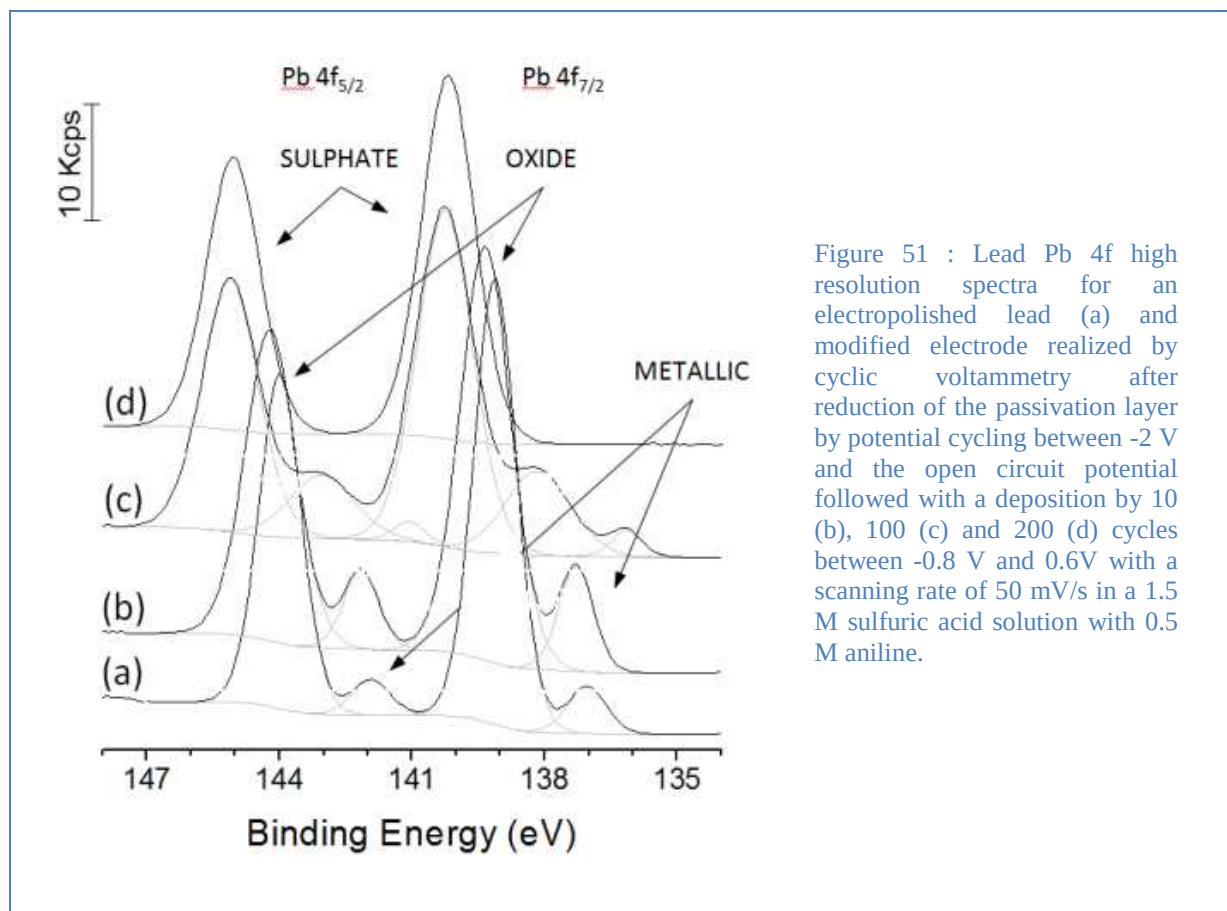


Figure 51 : Lead Pb 4f high resolution spectra for an electropolished lead (a) and modified electrode realized by cyclic voltammetry after reduction of the passivation layer by potential cycling between -2 V and the open circuit potential followed with a deposition by 10 (b), 100 (c) and 200 (d) cycles between -0.8 V and 0.6V with a scanning rate of 50 mV/s in a 1.5 M sulfuric acid solution with 0.5 M aniline.

The C 1s and N 1s core-level spectra of the electrode prepared with 200 cycles are shown in figures 52 and 53, respectively. The C 1s envelope is curve-fitted with 3 components. The main peak at 285.6 eV is attributed to the contribution of C-C, C=C and C-H (285.6 eV [123]). The component at 287.4 eV corresponds to C-N and C-O contribution (287.4 eV [174]). The third peak centered at 289.3 eV is indicative of the presence of C=O (288.9 eV [175]). The N 1s core-level spectrum shows a peak centered at 400.7 eV that is attributed to the contribution of the amine (-NH-).

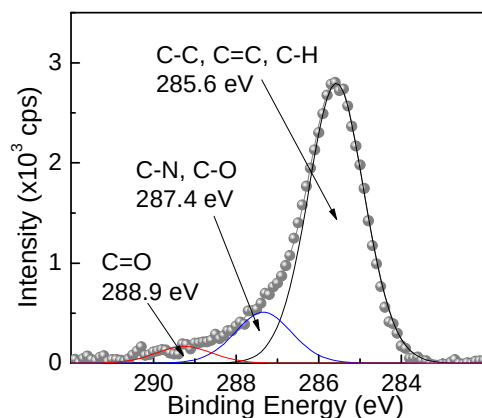


Figure 52 : C 1s core-level spectrum after polyaniline polymerization on electropolished lead electrode by cyclic voltammetry after 200 cycles with a scan rate of 50 mV/s between $-0.8\text{V} \leq E_{\text{MMS}} \leq 0.6\text{V}$.

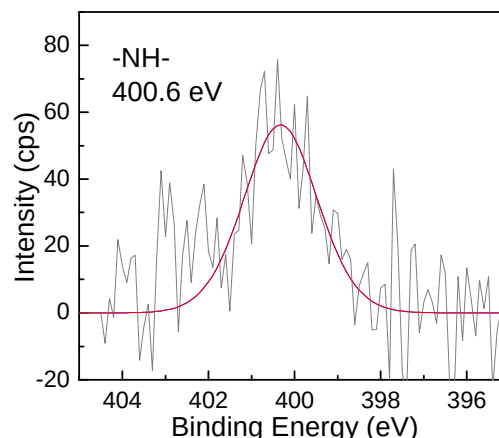


Figure 53 : N 1s core-level spectrum after polyaniline polymerization on electropolished lead electrode by cyclic voltammetry after 200 cycles with a scan rate of 50 mV/s between $-0.8\text{V} \leq E_{\text{MMS}} \leq 0.6\text{V}$.

During the ionic etching of an electropolished lead electrode without a coating, an increase of the metallic Pb 4f peaks was observed together with a decrease of the intensity of Pb 4f peaks attributed to PbO and the disappearance of O 1s peak. These observations confirm the presence of a PbO layer on the surface of lead after electrochemical polishing. After SEM observations and EDX measurements of a cross section done by ionic polishing, the thickness of this PbO layer was estimated to 100 nm.

The O 1s high resolution spectra for an electrode coated with polyaniline before and after ionic etching in function of the etching rate are presented in figure 54. The spectrum of the surface of the lead electrode following deposition shows a main peak at $532,6 \pm 0.1$ eV that could be attributed to the presence of polyaniline degradation products (eg. benzoquinone C=O (532.6 eV, [175])). Upon ionic etching and removal of the top layer, the intensity of this high binding energy peak decreased and a new set of peaks centered at 532.3 and 530.6 eV become apparent. The peak at 532.3 eV is associated to the presence of PbSO₄ (532.3eV [173]) while the lower binding energy component at 530.6 ± 0.2 eV is assigned to lead oxide [173]. It should be noted that a curve-fitting of the spectra was not attempted but it is clear that a contribution of PbSO₄ to the high binding energy peak would be needed to make a proper fit.

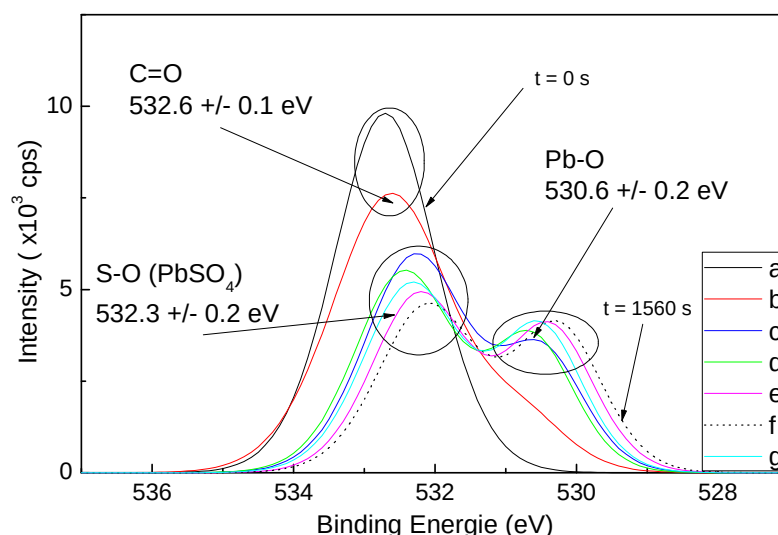
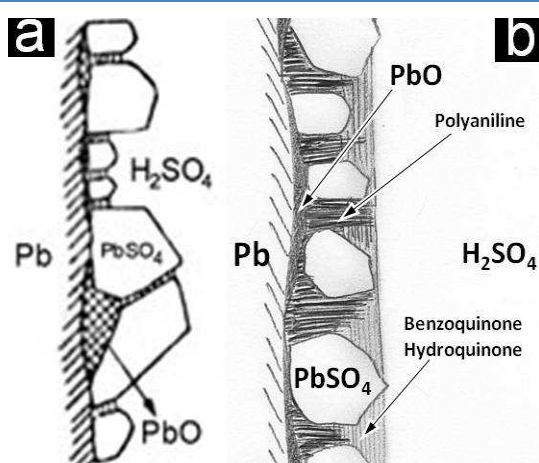


Figure 54 : O 1s high resolution spectrum for an electrode with a coating before (a) and after ionic etching of 60 s (b), 360 s (c), 660 s (d), 960 s (e) 1260 s (f) and 1560 s (g). The deposition was performed on electropolished lead electrode by cyclic voltammetry, after reduction of the passivating layer between -2 V and the open circuit potential, for 200 cycles between -0.8 and 0.6 V at a scan rate of 50 mV/s.

Consequently, these results suggest that a thin PbO layer located underneath the polymer and is formed during the electropolishing step upon exposure of the metal to air [176]. Thus, a polyaniline is electrodeposited on a PbO layer covering metallic lead electrode and during this process an hybrid protective passivation layer is formed. During the oxidation of aniline, the PbO surface become progressively coated with PbSO₄ and polyaniline degradation products. It should be reminded that the outer surface of an electrode after polyaniline deposition contains only a small fraction of polyaniline (see N 1s spectrum of figure 53). Scheme 2 depicts a schematic representation of the layer formed on lead upon oxidation in the absence and presence of aniline, which is consistent with the XPS data.



Scheme 2: The anodic layer formed on lead surface in 1.5M H₂SO₄ without (a) and with a polyaniline polymerization step, adapted from Pavlov [33, 65].

4.3.3.2 Anti-corrosive properties of polyaniline deposit

This corrosion protective efficiency of polyaniline coatings on lead electrode was investigated by potentiodynamic measurements in 1.5 M H_2SO_4 and compared to that of an electropolished lead. The experiments have been performed under a nitrogen flow to avoid the electrochemical reduction of dissolved oxygen. After a stabilization for an hour at open circuit potential, a linear potential scan was performed for each electrode between -200 and +200 mV versus the open circuit potential at a scan rate of 10 mV/min. Figure 57 shows that the potentiodynamic curve of a lead electrode is shifted to more positive potential and present a significant decrease of the current density following electropolishing and deposition of polyaniline. From these curves, various corrosion parameters were extracted and are summarized in Table 1.

The corrosion current and corrosion potential are determined by extrapolation of Tafel lines (figure 57) corresponding to the reduction of protons to hydrogen and anodic oxidation associated with the oxidation of lead to lead sulfate [73]. After electrochemical polishing, the corrosion current density decreased by a factor of 50 and the corrosion potential shifted to more positive value (eg. from - 991 to - 770 mV) compared to an as-received lead electrode. Thus, these two treatments significantly improved the anti-corrosive properties of lead. This could be due to a decrease of the corrosion defects sites on the metal surface [114].

The Tafel slope $dU/d(\log j)$ of the polarization curves has dimensions of a resistance where β_a and β_c are the anodic and cathodic Tafel slopes, respectively. The anodic Tafel slope β_a was found to increase after the coating of the metal by the polymer indicating a decrease of the lead oxidation to the sulfate form. The polarization resistance (R_p) value was determined from the linear polarization data (equation 33, [131]).

As expected and in agreement with the above data, the R_p values increased upon electropolishing and deposition of the polymer. The polarization resistance is inversely proportional to the current density. Higher values of R_p traduce a lower rate for the lead oxidation reaction (equation 33).

	E_{corr} (mV/ E_{MMS})	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$ \beta_c $ (mV/decade)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
ARL	-991 ¹⁰	118 ⁷³	33 ¹⁴	214 ⁴⁴	158 ¹⁰³
EL	-770 ¹⁰	6 ¹	152 ⁵⁹	133 ³⁹	4840 ³⁷⁹
PANI25	-612 ¹¹⁸	5 ²	119 ⁵⁹	116 ³¹	4835 ^{2.10³}
PANI50	-700 ⁴⁸	3 ¹	252 ⁹⁴	132 ⁴⁹	12965 ^{9.10³}
PANI200	-572 ¹²⁷	3 ²	209 ⁷⁴	101 ²⁷	11043 ^{6.10³}

Table 1: Results of potentiodynamic polarization test before cycling. ARL: as-received lead. EL : electropolished lead. PANI25, PANI50, and PANI200 correspond to polyaniline deposits obtained on electropolished lead electrode by cyclic voltammetry at 25, 50 and 200 mV/s respectively. The thicknesses of polyaniline deposits are estimate between 10 to 500 nm from the charge recorded during the polymerization step.

Long term cycling tests were realized to determine the effect of the polyaniline coating on the inhibition of the formation of PbO_2 . Thus, potentiodynamic tests were performed for each electrode by cycling 500 times in 1.5 M H_2SO_4 between 0 to 1.6 V at a scan rate of 10 mV/s. In this potential range, the lead electrode undergoes the redox interconversion shown in Figure 55.

Figure 55 shows representative cyclic voltammograms for as-received, electropolished and polyaniline coated lead electrodes after 500 cycles. The anodic current corresponds to the oxidation of PbSO_4 to PbO_2 and the reverse reaction is occurring upon scan reversal and is characterized by a cathodic peak that is observed between 400 and 649 mV. It is noteworthy that the oxidation reaction shifts to more and more anodic values while the reduction reaction shifts to more cathodic potentials due to an increase of the insulating layer behaviour. During the potentiodynamic tests under the condition described above and represented on figure 56, the thickness for the corrosion products (eg. PbO_2) layer was estimated from the voltammetric reduction charge from equation 41:

$$e = \frac{1}{dS} \times \frac{Q}{2F} \times M \quad \text{Equation 41}$$

where $F = 96450 \text{ C/mol}$, S , the electrode surface = $0,317 \text{ cm}^2$) and PbO_2 physical properties ($\text{MW} = 239.19 \text{ g/mol}$, $d = 8 \text{ g/cm}^3$). Figure 56 presents the evolution of the thickness as a function of the cycle number.

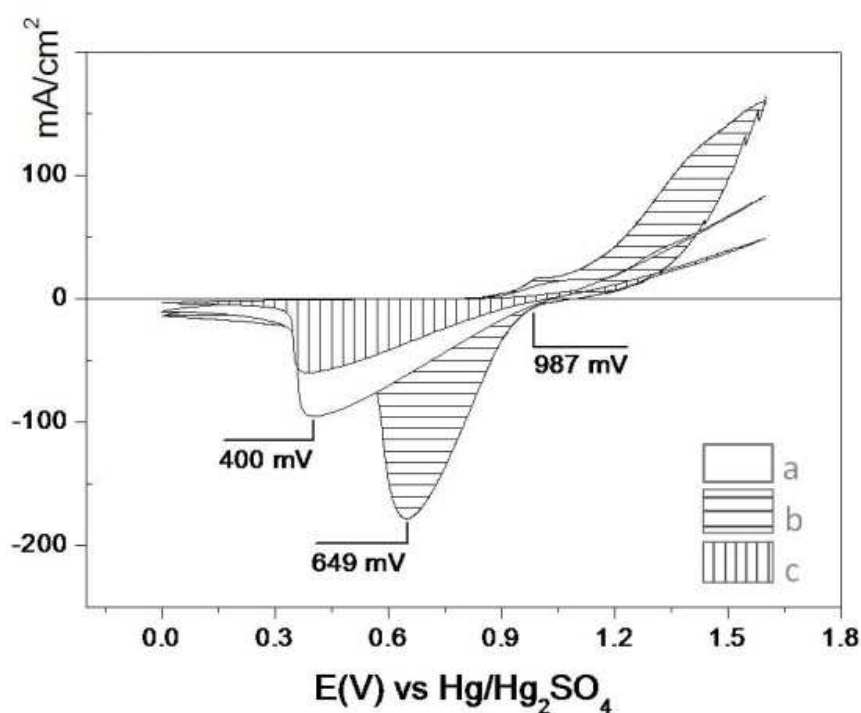


Figure 55 : 500th cyclic voltammogram for an as-received lead (a) and an electropolished lead electrode without (b) and with (c) a coating in 1.5M H_2SO_4 acidic solution between 0 to 1.6V versus the mercury mercurous sulphate reference electrode. The initial and the final values of the potential was 0 V versus the reference electrode. The scanning rate was 10 mV/s in each case.

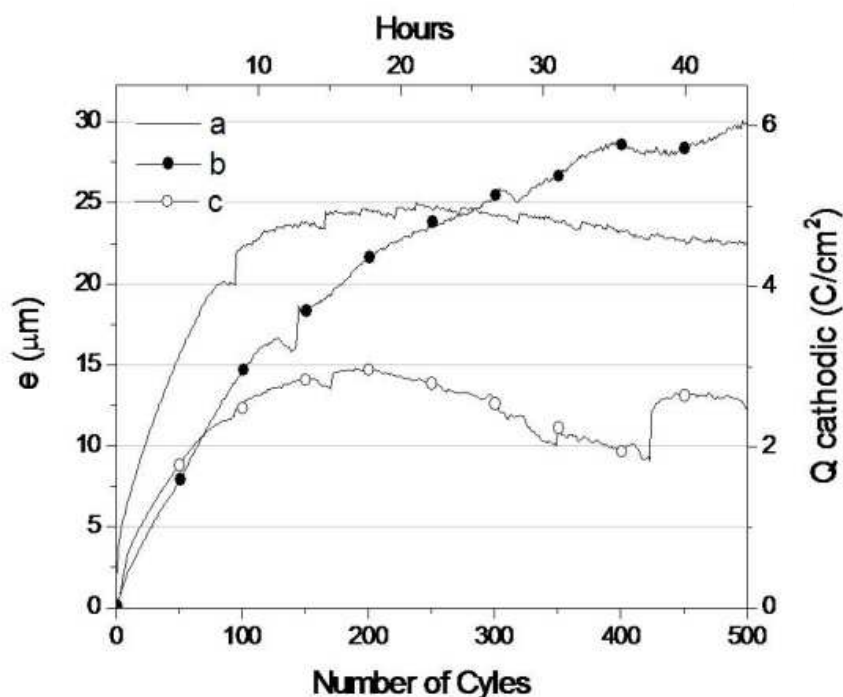


Figure 56 : Cathodic discharge corresponding to Equation 7 occurred for an as-received lead (a), an electropolished lead without (b) and with a polyaniline (c) during the potentiodynamic test describe in figure 55.

After the potentiodynamic tests, the corrosion products layer thicknesses ranged from 25 to 30 μm for as received and electropolished lead without a polyaniline coating. This behaviour reveals their inadequacy to obtain good anticorrosion properties by electropolishing. On the

other hand, for electropolished lead electrode with a polyaniline coating, a thinner layer of about 12.5 μm was electrochemically estimated for the corrosion products.

In order to examine the corrosion behaviour of an electropolished lead electrode without and with a coating, polarization curves were recorded after cycling and corrosion parameter values for each sample are summarized in Table 2.

	E_{corr} (mV/ E_{MMS})	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$ \beta_c $ (mV/decade)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
ARL	755	67	101	169	410
EL	840	85	131	90	273
PANI25	319^{310}	3^2	212^{90}	285^{214}	59618^{64479}
PANI50	602^{87}	4^1	198^{80}	177^{22}	9123^{6500}
PANI200	238^{469}	3^1	166^{31}	130^{24}	14839^{10395}

Table 2 : Results of potentiodynamic polarization tests after cycling (AC). ARL: as-received lead. EL : electropolished lead. PANI25, PANI50, and PANI200 correspond to polyaniline deposits obtained on electropolished lead electrode by cyclic voltammetry at 25, 50 and 200 mV/s respectively. The thicknesses of the passivated layers are estimate around 5 μm from the discharge recorded during the reduction of lead dioxide.

The corrosion current density for as-received and electropolished lead electrodes without a coating are equivalent after cycling while for samples with a coating, the corrosion current density remains small. The polarization curves of electropolished lead electrodes shift to a corrosion potential close to the corrosion potential of the $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ couple (equation 42, [32]). In the same way, the polarization curves for as-received electrodes shift from the PbSO_4/Pb corrosion potential to the vicinity of the $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ corrosion potential whereas the corrosion potential for an electrode with a coating is maintained to the massicot/anglesite passivation domain [33, 163, 177].

$$E = 1.0718 + 0.05916 \log(a_s/a_w) \quad \text{Equation 42}$$

$$E = 987 \text{ mV vs } E_{\text{MMS}}$$

where the potential of the electrochemical reduction process for the $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ couple refers to 1.5 molal sulfuric acid at 25°C, the acidic activity $a_s = 4m^3 \times \frac{f^3}{1} = 4(1.5)^3 \times 0.1263^3 = 0.0272$

and water activity $a_w = 9.387 \times 10^{-1}$; values as per reference [178]. The Tafel anodic slope β_a for electrodes without a coating increases after the potentiodynamic tests due to the formation of insulating lead sulfate particles. Higher values of the anodic Tafel slope were recorded for electrodes with a coating and traduce the lower lead oxidation rate for electrodes with a polyaniline coating.

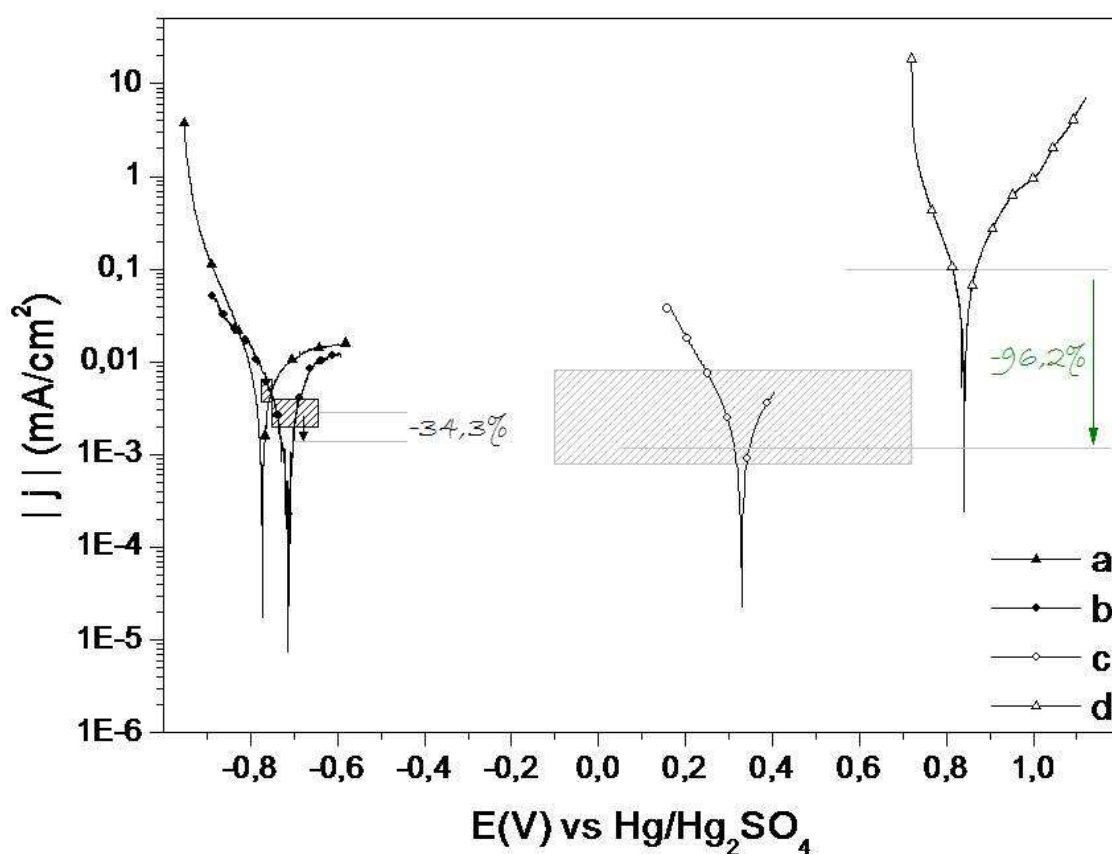


Figure 57 : Polarization curves for an electropolished lead without a PANI coating, before (a) and after cycling (d); a PANI-coated electropolished lead before (b) and after cycling. The grid areas represent the experimental range value obtained for all the samples tested in the case of each different electrodes.

4.4. Conclusion

Thin layers of polyaniline from 10 to 500 nm were obtained by cyclic voltammetry on lead electrodes. Mixed oxide/sulfate/polymer layer was observed by XPS. The best polyaniline coatings reduce up to 95% the corrosion current density of the material and maintain the lead in its passivation domain after 500 potential sweeps between 0 to 1.6 V vs Hg/Hg₂SO₄ in 1.5M H₂SO₄ acidic solution. This study brings some complementary information about the lead surface pre-treatment and the growth process competition between polyaniline polymerization and the oxidation of the metal in sulfuric acid. Finally, the corrosion behavior shows the possibility to use a PANI/electropolished lead electrode as a current collector for the positive electrode of a lead-acid battery or PbC system.



CHAPITRE 5

GREFFAGE

Une Introduction Au Chapitre 5

Greffage chimique et
électrochimique des amines primaires :
 $R-NH_2$

i5.1 Introduction

i5.1.1 L'intérêt du greffage

Les résultats détaillés au chapitre 4 montrent qu'il est possible d'améliorer la protection de ces collecteurs par électropolymérisation de la polyaniline à la surface du plomb. Les résultats précédents obtenus avec des électrodes de plomb recouvertes de polyaniline ont montré une diminution de 95% de la densité du courant de corrosion comparées au plomb non protégé et ce pour une durée de 500 cycles pour des potentiels compris entre 0 et 1,6V / E_{MMS} dans 1,5M H_2SO_4 . La nature de la couche protectrice formée, caractérisée au chapitre 4, consistait en une couche hétérogène composée à la fois des produits de corrosion du plomb (PbO et $PbSO_4$) et de produits organiques comme la polyaniline et ses produits de dégradation.

Avec la technique de greffage nous souhaitons former des couches successives et homogènes de type Pb-PANi tout en évitant de passiver le métal et favoriser la polymérisation

de polyaniline en milieu acide sulfurique. Cette nouvelle stratégie a été envisagée afin de fonctionnaliser la surface plomb avec des molécules organiques, de manière à obtenir une surface plus homogène chimiquement et ainsi améliorer la polymérisation de la polyaniline à la surface du plomb.

i5.1.2 Principe du procédé de greffage

Le procédé de greffage sur un substrat consiste à la réduction du cation d'un sel de diazonium à la surface d'un substrat. Le Cation du sel de **Diazonium**, noté ^+CsD , est obtenu par une réaction élémentaire de chimie qui est la diazotation (§ i5.2.1). La formule développée du cation de sel de diazonium est $\text{R}-^+\text{N}\equiv\text{N}$, avec R un radical interchangeable. La diazotation est la réaction chimique entre une amine primaire ($\text{R}-\text{NH}_2$) et l'acide nitreux (HNO_2 , milieu aqueux) ou le tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF_4 , milieu organique). Bien que cela soit très pertinent pour la fonctionnalisation des surfaces, nous ne développerons pas le cas des amines primaires des chaînes aliphatiques. Dans ce chapitre et dans le suivant nous traiterons essentiellement des amines primaires aromatiques et en particulier de la para-phényldiamine (figure 58).

Le mécanisme de stabilisation du ^+CsD formé à partir d'une amine primaire aromatique est connu et est expliqué par la délocalisation électronique entre les carbones du noyau aromatique. Le ^+CsD est très nucléophile et donc très peu stable en milieu aqueux. Ainsi lorsque ce cation (^+CsD) rencontre un substrat électrodonneur ou plus électropositif une réaction chimique spontanée a lieu par échange électronique du substrat vers le ^+CsD conduisant à :

- Un réarrangement du ^+CsD par coupure de la liaison azote/noyau aromatique, (1).
- (1) $\rightarrow$ (2a) : un dégagement de diazote, (2a).
- (1) $\rightarrow$ (2b) : la formation d'un cation aryle, (2b).
- (3) $\rightarrow$ (4) : la formation d'une liaison covalente entre le substrat et le cation aryle (4).

Le schéma du mécanisme du procédé de greffage est représenté à la figure 58. Ce procédé est une innovation incontestable pour la fonctionnalisation de surface, sans aucun doute la plus efficace de tout ce qui a pu être réalisé dans ce domaine jusqu'à maintenant :

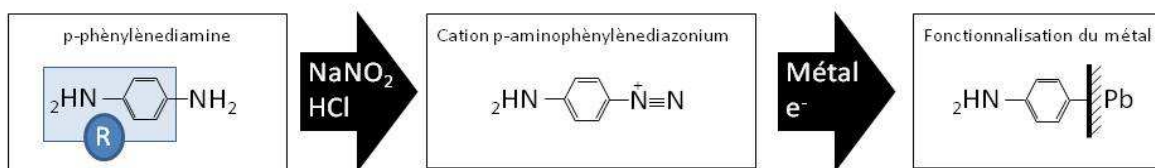


Figure 58: Mécanisme simplifié du greffage du cation du sel de p-aminophénylène diazonium à la surface du plomb.

- 1) Il s'agit d'une méthode de préparation simple basée sur une réaction chimique élémentaire, la diazotation et l'affinité électropositif / électronégatif.
- 2) La synthèse peut être effectuée en milieu aqueux (acide) ou en milieu organique.
- 3) La synthèse peut être réalisée par électrochimie ou par chimie.
- 4) Le substrat peut être conducteur ou semiconducteur, (même isolant, § i5.3.1.2)
- 5) Le champ de fonctionnalisation du substrat n'est limité que par la nature des groupements du phényle.
- 6) Une liaison covalente est créée entre le substrat et une molécule organique composée de la fonction que l'on souhaite utiliser.
- 7) Le substrat n'est modifié que pour de très faibles épaisseurs d'un film organique (≈ quelques nanomètres)
- 8) La surface active de la molécule greffée, dépend de la taille du (ou des) groupement(s) fonctionnel(s) et équivaut à quelques nanomètres voir quelques angströms par groupement fonctionnel.

La liste des caractéristiques, propre au greffage et énumérées ci-dessus, permet d'envisager des nouveaux matériaux pour les domaines tels que l'énergie [179-181], les capteurs [182-184], la médecine [185], la corrosion [186], le traitement des eaux polluées [187, 188], les polymères [189-191], les adhésifs [192], la réalisation d'empreintes nanostructurées [193] et la modification de la mouillabilité [194]. La modification de surface par diazotation peut conduire à l'innovation de matériaux dans tous les domaines.

Par exemple, on peut imaginer la métallisation de matière plastique avec une liaison forte entre un isolant et un conducteur (§ i5.3.1.2). L'hydrophobicité ou l'hydrophilicité d'un substrat peuvent être respectivement améliorée avec des groupements -CF₃ ou -SO₃H [194]. Des électrodes chargées positivement en milieu acide et neutre en milieu basique peuvent être réalisées avec des groupements -NH₂ (selon la valeur du pK_a de l'amine) [181]. Les gaz ou les molécules biologiques (brin d'ADN) peuvent être détectées avec des groupements spécifiques

[195]. Quelques exemples de groupements R liés à un noyau aromatique en para de l'amine primaire sont résumés dans le tableau 10.

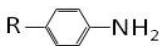
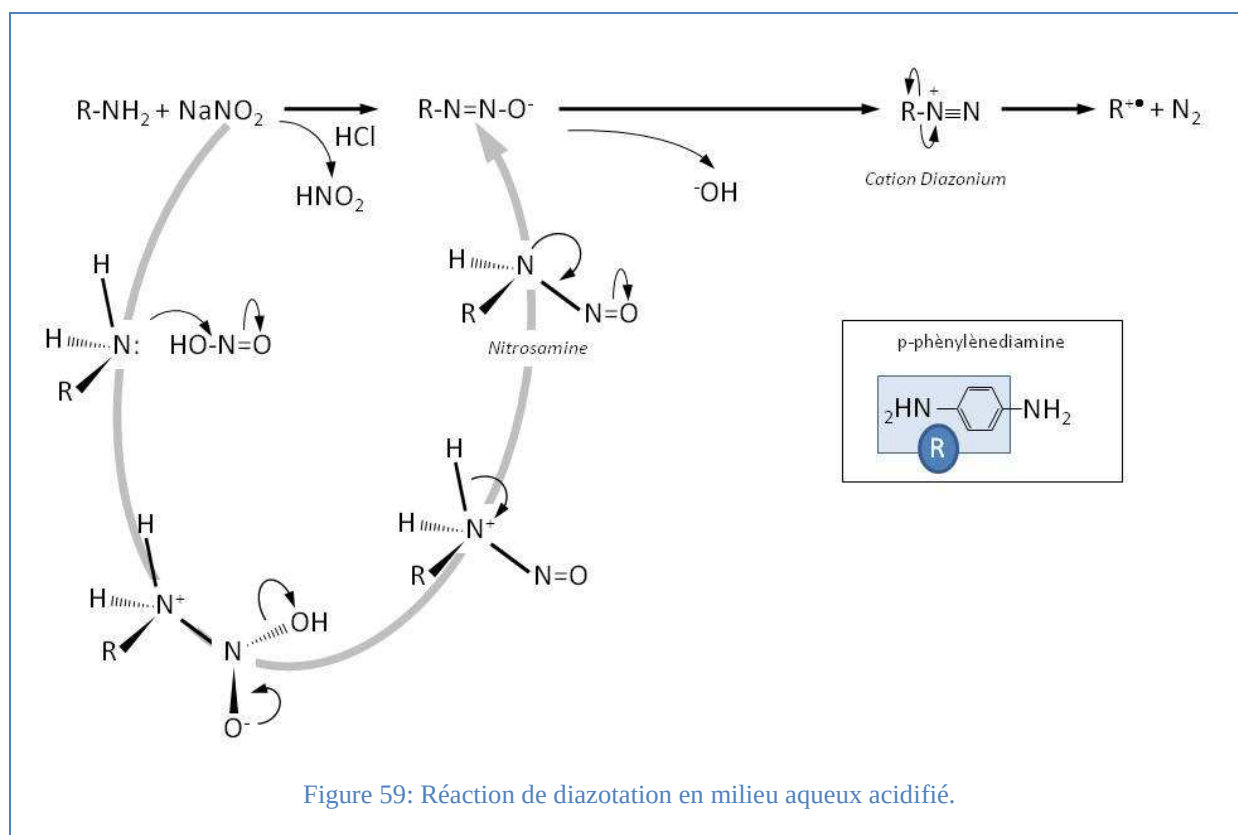
Fonction R de 	Milieu		Voie		Substrat	Réducteur		Référence
	Aq.	Orga.	Electroch.	Chim.		e ⁻	Spont.	
-NO ₂	☒	☒	☐	☒	cuivre	☐	☒	[180]
-Br, -NO ₂ , -C ₂ H ₅ NH ₂ , -NH ₂	☒	☒	☒	☐	carbone vitreux	☒	☐	[193]
-NO ₂ , -Br	☐	☒	☒	☐	carbone vitreux	☒	☐	[196]
-NO ₂	☒	☐	☐	☒	carbone activé	☐	☒	[194]
-NO ₂ , -NH ₂	☒	☐	☐	☒	Or	☐	☒	[186]
-NH ₂	☒	☐	☐	☒	Or	☐	☒	[188]
-NH ₂ , -C ₂ H ₅ NH ₂ , -CH ₃	☒	☐	☒	☐	carbone vitreux	☒	☐	[181]
-H, -Br, -C ₁₂ H ₂₅ , -CO ₂ H	☒	☐	☐	☒	Fe	☐	☒	[197]
-NO ₂ , -Br, -C ₆ F ₁₃ , C ₆ H ₅ -COOH...	☒	☒	☒	☒	C, Si, métaux	☒	☒	[198]

Tableau 10: Exemples de conditions de greffage.

i5.2 Synthèse et stabilité

i5.2.1 La synthèse du sel de diazonium

La diazotation est une réaction chimique entre une amine primaire (R-NH₂) et l'acide nitreux (HNO₂) conduisant à la formation d'un sel de diazonium dont le cation est R-⁺N≡N (figure 59). Bien qu'il existe des sels de diazonium disponibles commercialement, en général, les précurseurs sont conservés séparément. Concernant la diazotation en milieu aqueux, l'amine primaire est dissoute et peut être conservée en milieu acide au réfrigérateur pendant plusieurs mois. Tandis que le nitrite de sodium en solution dans de l'eau déminéralisée ne peut être conservé que quelques jours au réfrigérateur.

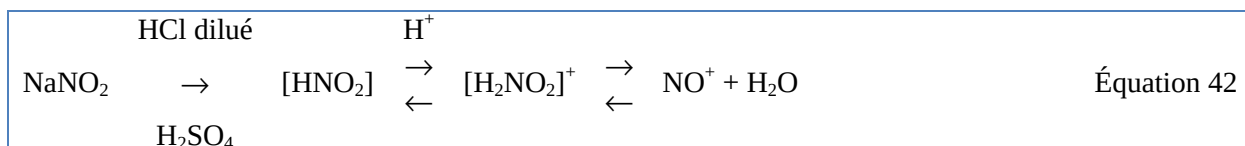


Lorsque ces deux solutions de précurseurs sont mélangées. Le nitrite de sodium réagit avec l'acide et conduit à la formation d'acide nitreux. L'acide nitreux ainsi formé réagit avec le doublet électronique de l'amine primaire et conduit à la formation de molécules, de type nitrosamine, dont la forme stabilisée conduit à la formation du cation de diazonium. Le groupement : $-\text{N}^+\equiv\text{N}$, est un groupement partant qui conduit à la formation de diazote plus stable et engendre ainsi la formation du radical aryle.

i5.2.2 Stabilité et produits de dégradation

Un des inconvénients concernant les réactifs de la réaction de diazotation est leur instabilité. Les cations diazonium sont des espèces très réactives et ont tendance à se recombinaison entre eux ou avec les autres espèces présentes en solution. Il existe des sels de diazonium stables qui sont commercialement disponibles, comme par exemple : le *Fast Red Salt* (à base d'anthraquinone) ou le *Vitamin blue salt* (à base de méthoxydiphényldiamine) tous les deux disponibles chez Sigma Aldrich. D'autres sels, moins stables, doivent être préparés in-situ quelques minutes avant le procédé de greffage (Ex : p-aminophénylène diazonium). En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas stables en solution aqueuse pour un $\text{pH} \geq 3$, [198] et leur stabilité diminue avec l'augmentation de la température. De

plus l'acide nitreux se dégrade rapidement en NO, NO₂ et H₂O aux faibles concentrations d'acide (équation 42) et en HNO₃ aux fortes concentrations d'acide [199]. Pour cela, il est préférable de conserver l'amine primaire en solution acide et les nitrites en solution déminéralisée.



i5.3 Les méthodes de greffage

i5.3.1 Le greffage chimique

Ce procédé ne nécessite pas d'appareillage électrochimique ce qui simplifie la mise en place d'infrastructures au niveau industriel. L'opération de fonctionnalisation de surface peut être réalisée par immersion de la surface soit en milieu aqueux acidifié soit en milieu organique. Il est possible de fonctionnaliser tous types de surface quelle soit conductrice, semiconductrice ou isolante (§ i5.3.1.2). Par voie chimique, la réduction du ⁺CsD s'effectue par l'apport d'électrons provenant de la surface. Les électrons échangés conduiront à la formation de liaisons covalentes entre le cation et la surface, plus électropositive, qui joue le rôle d'agent réducteur pour le cation ⁺CsD. Le caractère électropositif de la surface dépend de sa capacité à céder des électrons. Ainsi plus l'énergie d'ionisation des atomes de la surface est faible et plus l'électronégativité est faible. Ceci induit un caractère plus électropositif, c'est-à-dire une aptitude naturelle de l'élément à céder des électrons comme le carbone et les métaux qui ont une électronégativité inférieure à 3 ($\chi_{\text{C}} = 2,55 > \chi_{(\text{Au, Pt, Pd, Ru})} > 2 > \chi_{(\text{Fe, Pb, Cu, Al, Ag})} > \chi_{(\text{Mn})} = 1,55$, [200]).

Il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche en jouant sur la température du bain de greffage ou sur le temps d'immersion. L'inconvénient de cette méthode est la difficulté de contrôler les phénomènes électrochimiques intervenant lors du greffage tels que la corrosion. En général, les échantillons préparés selon cette méthode sont seulement caractérisés avant et après greffage et il est plus difficile de suivre l'évolution du dépôt pendant le greffage comme on peut le faire par voie électrochimique.

i5.3.1.1 Le greffage spontané

Le greffage chimique spontané s'effectue directement à la surface sur des matériaux conducteurs tel que le carbone ou les métaux nobles ou de transition grâce à la différence d'électronégativité entre la surface qui cède facilement des électrons et le ^+CsD qui capte facilement des électrons pour stabiliser sa charge positive. Ceci conduit à la formation de liaison covalente conducteur/ CsD . De nombreux travaux sont détaillés dans la littérature en particulier pour des études de greffage sur le carbone qui représente un substrat avantageux : avec une grande surface spécifique, léger et bon marché [180, 194, 201, 202].

i5.3.1.2 Le greffage sur matériaux isolants

La fonctionnalisation de surface des matériaux isolant est la méthode la plus récente [186, 187] et ouvre considérablement le champ de la modification des surfaces. Pour cette méthode, les électrons nécessaires à la réduction du ^+CsD ne sont plus issus de la surface à modifier mais d'un réducteur métallique présent en solution. Généralement, la poudre de fer est utilisée comme réducteur du ^+CsD . Il est difficile d'expliquer la formation d'une liaison covalente entre un isolant qui ne peut échanger d'électron et la molécule de ^+CsD réduite en CsD à cause de la présence de la poudre de fer en solution. Mais les précédents travaux [186] décrivent la formation de liaisons fortes surface/ CsD résistantes au nettoyage par bain aux ultrasons comme c'est le cas pour les liaisons covalentes conducteur/ CsD .

Cette méthode sera utilisée dans le chapitre suivant pour le greffage du cation du sel de p-aminophénylène diazonium sur plomb en milieux acide sulfurique²⁴ avec ajout d'un réducteur en solution. Le rôle du réducteur en solution (la poudre de fer) est de fournir les électrons nécessaire à la réduction du ^+CsD car en milieu acide sulfurique le plomb forme naturellement une couche de passivation électroniquement isolante et ne peut donc pas intervenir directement sur la réduction du ^+CsD .

i5.3.2 Le greffage électrochimique sur matériaux conducteurs

Le premier inconvénient de ce type de greffage est la nécessité de travailler avec du matériel électrochimique : cellule, électrodes et potentiostat. La seconde contrainte est que cette méthode s'applique exclusivement aux matériaux conducteurs. Pourtant les méthodes

²⁴ Le plomb se passive en solution d'acide sulfurique et le $PbSO_4$ formé est isolant.

électrochimiques semblent davantage efficaces que celles issues par voie chimique. En effet par électrochimie, il est possible de contrôler précisément la totalité des paramètres mis en jeux, soit :

- 1) Contrôler l'épaisseur de la couche greffée.
- 2) Contrôler les réactions à la surface de l'électrode, notifier l'apparition de réaction parasite ou la formation de nouvelles espèces en temps réel.
- 3) Procéder à la réduction sélective de molécules à la surface de l'électrode parmi différentes espèces en solution
- 4) Maintenir le substrat dans un état d'équilibre contraint. Par exemple, suivant le pH de la solution ou du potentiel imposé, il est possible de porter le potentiel d'un métal dans son domaine de passivation, de corrosion ou d'immunité, et ainsi opérer aux modifications de surface dans l'état contraint du matériau qui sera différent de son état d'équilibre naturel dans un même milieu.

Par voie électrochimique, la réduction du ^{+}CsD s'effectue par l'apport d'électrons provenant de l'électrode travail. Les ^{+}CsD ne se réduisent pas tous au même potentiel suivant leur nature chimique mais aussi suivant la nature de l'électrolyte et de la valeur du pH de la solution. Pour cela, bien qu'il soit possible de travailler en mode galvanostatique (courant imposé et constant), il est préférable de travailler à potentiels contrôlés soit à potentiels constants (potentiostatique) soit pour des vitesses constantes de balayage sur une plage de potentiels définis (voltampérométrie cyclique).

5.3.2.1 Mode potentiodynamique

La réduction du ^{+}CsD est réalisée par voltampérométrie cyclique. Dans ce cas, une plage de tension est délimitée ainsi que la vitesse de balayage. La borne limite inférieure correspond au potentiel de réduction minimum (courant négatif) à atteindre pour permettre la réduction du ^{+}CsD et la borne limite supérieure correspond à un potentiel pour lequel le courant associé est négatif ou nul afin de ne pas oxyder le film formé. C'est une méthode très avantageuse quand elle est possible. Bien qu'industriellement plus complexe à mettre en œuvre qu'une méthode par courant ou potentiel imposé, cette méthode permet de connaître précisément la quantité de ^{+}CsD réduite et de moduler l'épaisseur en fonction de la vitesse de dépôt en temps réel. Le voltampérogramme est la signature électrochimique de toutes les réactions électrochimiques concernées lors de la réduction du ^{+}CsD . Par exemple, il est possible de relever le potentiel de réduction de l'électrolyte, de connaître la surtension pour la réaction de

production de l'hydrogène sur un matériau ce que l'on ne visualise pas avec précision en potentiel ou courant imposé. Un exemple de greffage par voltampérométrie cyclique sur carbone est présenté au paragraphe i5.4.

i5.3.2.2 Mode potentiostatique

La réduction du ⁺CsD est réalisée par potentiel imposé. Cette méthode a été choisie pour le greffage électrochimique sur plomb du ⁺CsD issu de la p-phénylènediamine et sera détaillée au chapitre 5 de ce manuscrit.

La stratégie est de fonctionnaliser le plomb en milieu acide et corrosif (HCl) sans former de produits de corrosion en maintenant le métal dans son domaine d'immunité (forme métallique). La surface de plomb est ainsi fonctionnalisée par des fonctions amines primaires qui représentent des sites privilégiés de nucléation des chaînes de polyaniline lors de l'étape de polymérisation du polymère. La clé de cette modification par greffage avant polymérisation est de transformer une surface passivable, sensible à la corrosion, c'est-à-dire le plomb en milieu acide sulfurique, par une surface organique chimique homogène composée de fonctions (-NH₂) avec une bonne affinité pour conduire la polymérisation à partir des monomères d'aniline.

i5.4 Greffage à partir de $2\text{HN}-\text{Ø}-\text{NH}_2$ et propriétés en milieu acide

Étude préliminaire du greffage électrochimique du cation de sel de p-aminophénylène diazonium sur carbone vitreux

i5.4.1 Greffage électrochimique

Afin de déterminer le comportement électrochimique de la couche greffée, le cation issu du sel de p-aminophénylène diazonium (^+CsD) est réduit à la surface d'une électrode de carbone vitreux. Cette étape préliminaire permet de mieux comprendre le fonctionnement électrochimique des groupements amines liés au substrat avant de procéder au greffage sur plomb et permet de s'affranchir des réactions supplémentaires dues à l'oxydation du plomb en milieu aqueux acidifié. Les réactifs ont été préparés séparément peu de temps avant de débiter le greffage, soit au maximum un jour avant, en particulier pour la solution de nitrite de sodium. La solution d'amine a été obtenue par dissolution de 216,3 mg de para-phénylènediamine dans 100 ml d'acide chlorhydrique molaire afin d'obtenir 20 mM de para-phénylènediamine dissous dans 1M HCl. La solution de nitrite a été obtenue par dissolution de 138 mg dans 100 ml d'eau Nanopure pour une concentration en nitrite de sodium de 20 mM. Dix millilitres de chacune de ses deux solutions de précurseurs ont été désaérées et maintenues sous flux d'azote. Après une demi-heure, 10 ml de solution de nitrite ont été progressivement ajoutés à la solution de para-phénylènediamine maintenue sous agitation. La solution finale utilisée pour le greffage sur carbone vitreux est une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M avec une concentration de 10 mM en amine et de 10 mM en nitrite. Un seul équivalent en nitrite a été utilisé dans le but de ne faire réagir qu'une des deux fonctions, de type amine primaire, de la para-phénylènediamine. Après quelques minutes d'agitation, la solution de greffage brunit, un dégagement gazeux est observé ainsi que la formation d'une mousse en surface caractéristique de la formation du sel de diazonium. Au bout de cinq minutes, l'électrode de carbone vitreux a été immergée dans la solution de greffage après avoir été polie successivement à la poudre de silice de 1 puis 0,5 μm et rincée aux ultrasons dans l'eau.

La réduction du ^+CsD a été effectuée dans un montage à 3 électrodes composé d'une électrode de travail de carbone vitreux (BASInc, $\text{Ø} = 3 \text{ mm}$), d'une électrode de référence au sulfate mercurieux et d'une contre-électrode de platine (9 cm^2). Dix voltampérogrammes

successifs ont été réalisés entre 0 et -0,5 V/ E_{MMS} avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le potentiel initial était égal au potentiel de circuit ouvert de l'électrode de carbone vitreux dans la solution de greffage (figure 60).

Lors du premier cycle un courant de réduction est observé et correspond à la réduction du ^{+}CsD à la surface de l'électrode de travail pour un potentiel de -0,2 V/ E_{MMS} . Au cours des cycles suivants la valeur du courant cathodique diminue avec l'augmentation du recouvrement de la surface de l'électrode par les molécules organiques. Ce recouvrement entraîne une diminution de la conductivité électronique de l'électrode de carbone qui engendre un déplacement cathodique du potentiel de réduction du ^{+}CsD (figure 60).

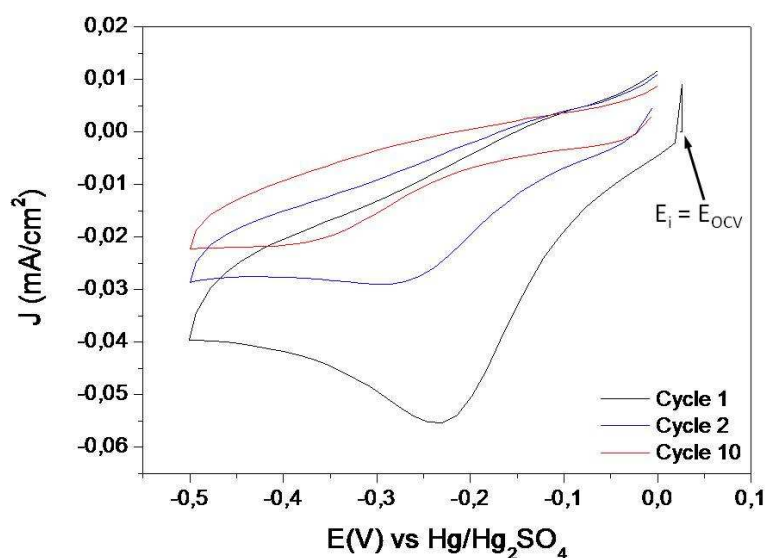


Figure 60: Voltampérogramme cyclique de la réduction du ^{+}CsD à la surface d'une électrode de carbone vitreux dans une solution HCl 1M contenant 10 mM d'amine et 10 mM de nitrite. La vitesse de balayage était de 50 mV/s.

i5.4.2 Caractéristiques de la couche greffée

Après greffage, l'électrode de carbone modifiée a été rincée à l'eau Nanopure, puis pendant une demi-heure dans l'acétonitrile par sonification. L'eau est utilisée pour neutraliser l'acide, et l'acétonitrile pour la dissolution ou éliminer les molécules organiques qui ne sont pas liées à la surface de manière covalente, tels que les oligomères (association d'un nombre limité d'unité monomérique). Une séquence rigoureuse de lavage consiste à immerger l'échantillon après modification dans plusieurs bains ultrasons contenant successivement de l'eau, de l'éthanol, du diméthylformamide (DMF) et de l'acétone à raison de cinq minutes minimum par bain. La succession de ces bains assure un passage en solution des molécules

hydrophiles ou organiques physisorbées à la surface de l'électrode après greffage. L'électrode modifiée est séchée après rinçage puis abandonnée à l'air libre.

Afin de rendre compte des performances de l'électrode modifiée en milieu acide sulfurique, dans la perspective de la modification de plomb pour les applications batteries, une solution de K_2SO_4 de concentration égale à 0,1 M et de $pH = 5$, contenant 5 mM de ferricyanure de potassium ($3K^+$, $Fe(CN)_6^{3-}$) et 5 mM de ferrocyanure de potassium ($4K^+$, $Fe(CN)_6^{4-}$) a été préparée. Le pH de cette solution a été modifié par ajout d'acide sulfurique pour diminuer la valeur du pH progressivement jusqu'à $pH = 0$ et par ajout d'hydroxide de potassium pour l'augmenter jusqu'à $pH = 14$. Le couple redox ferro-ferri est sans doute le couple le plus utilisé en électrochimie comme sonde redox pour tester l'interface surface/électrolyte. Les tests ferri-ferro ont été réalisés dans une cellule à 3 électrodes composée d'une électrode de travail de carbone vitreux modifiée ou non, d'une électrode de référence au sulfate mercurieux et d'une contreélectrode de platine. Le signal d'oxydoréduction de la sonde ferri-ferro est mesuré par voltampérométrie cyclique entre -0,8 et -0,4 V/ E_{MMS} avec une vitesse de balayage de 50 mV/s en milieu basique (figure 61a) ou acide (figure 61b). Entre chaque test, l'électrode de travail est rincée à l'eau puis aux ultrasons dans un bain acétonitrile pendant 5 minutes.

À la surface de l'électrode de travail, le couple ferro-ferri prédomine sous sa forme oxydée ou réduite si l'on impose respectivement un potentiel anodique ou cathodique. À la surface d'un matériau conducteur cette réaction est très rapide, la réduction du complexe ferricyanure et l'oxydation du complexe ferrocyanure ont lieu à des potentiels très proches. Ces deux réactions électrochimiques (échange électronique) sont proportionnelles au courant enregistré. Ainsi l'aire délimitée par la courbe et l'axe des abscisses est homogène à une charge et est proportionnelle à la quantité de molécules oxydées (ou réduites) à la surface de l'électrode (figures 61a et 62b).

Les voltampérogrammes cycliques en gris de la figure 61 représentent l'activité de la sonde ferri-ferro à la surface d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et fraîchement poli. L'amplitude du signal électrochimique de la sonde atteint son maximum pour la surface conductrice de carbone la plus grande.

Après greffage, deux comportements ont été observés en fonction du pH :

- 1) En milieu basique (figure 61a) : Lorsque le pH augmente, l'écart entre les pics d'oxydation et de réduction de la sonde ferri-ferro augmente avec la diminution des courants anodiques et cathodiques associés en fonction de la basicité des solutions.
- 2) En milieu acide (figure 61b) : les phénomènes observés sont inverses de ceux observés en milieu basique. Pour des solutions très acides, l'écart entre les potentiels d'oxydation et de réduction de la sonde ferri-ferro est plus faible comparé à l'électrode non modifiée et les courants anodiques et cathodiques associés sont plus grands.

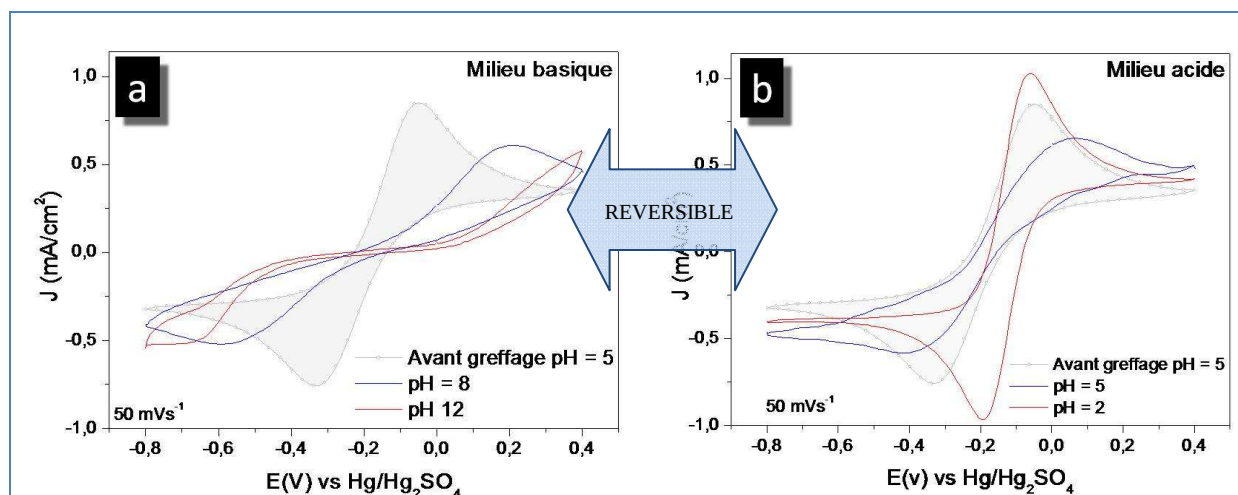


Figure 61: Voltampérogrammes cycliques pour l'oxydation/réduction du couple ferri-ferro à la surface d'une électrode de carbone vitreux ($S = 0,07 \text{ cm}^2$) avant et après greffage, en milieu basique (a) ou acide (b). La vitesse de balayage était de 50 mV/s .

Dans les mêmes conditions décrites précédemment (cellule, solution et procédé de rinçage), des tests ont été effectués en spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction du pH entre chacune des expériences avec le couple ferri-ferro. Les solutions ont été désaérées et maintenues sous flux d'azote avant chaque mesure d'impédance électrochimique. Les études d'impédance électrochimiques ont été réalisées en appliquant une tension alternative avec une amplitude de pic à pic de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert pour un intervalle de fréquences comprises entre 10^6 et 6 mHz .

Les spectres d'impédances, représentés aux figures 62 et 63, rendent compte de la résistance de polarisation de l'électrode modifiée de carbone vitreux et de la diffusion des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ à l'interface surface/électrolyte (droite de Warburg, Z_w). La résistance de polarisation dépend de la nature conductrice de l'électrode. Elle est la somme des résistances de l'électrolyte (R_e), du transfert de charge (carbone/électrolyte, R_t), et de la résistance du film greffé (pores/électrolyte, R_i). Les schémas équivalents pour les électrodes modifiées et testées

en fonction de l'acidité de la solution sont indiqués à la figure 62 ainsi que leurs paramètres associés.

Pour l'électrode modifiée et testée à pH acide, la diffusion des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ est observée (droite à 45° , figure 62a). Le schéma électrique équivalent à une électrode modifiée et testée à pH acide correspond au circuit équivalent de Randles où la résistance de l'électrolyte (R_e) est mise en série avec une association en parallèle d'une capacité de double couche (C_d) et d'une résistance de transfert de charge (R_t) associée à une résistance de Warburg (Z_w). L'association en série des résistances de transfert de charge et de Warburg constitue la résistance faradique du système (R_f). La droite de Warburg observée aux basses fréquences est associée à la diffusion des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Pour l'électrode modifiée et testée en milieu basique, la diffusion des espèces redox présentent en solution n'est plus observée (figure 62b). Le signal d'impédance est équivalent à une succession de deux boucles, chacune composée d'une résistance en parallèle avec un condensateur. La couche greffée confère un caractère isolant à l'électrode modifiée testée en milieu basique. Pour interpréter les diagrammes de Nyquist obtenus, le modèle présenté au chapitre 3 pour la modélisation des inhibiteurs de corrosion en solution est approprié. Ce modèle est utilisé pour représenter un revêtement poreux. Ainsi, la capacité C_p et la résistance R_i sont respectivement la capacité de double couche et la résistance associées à la porosité du film greffé. Néanmoins des études antérieures similaires en spectroscopie d'impédance électrochimique [187, 202], révèlent la présence d'une seule boucle correspondante à l'association en série d'un condensateur et d'une résistance. Des études supplémentaires sont nécessaires afin d'appréhender le processus de transport des espèces en étudiant l'influence de l'agitation.

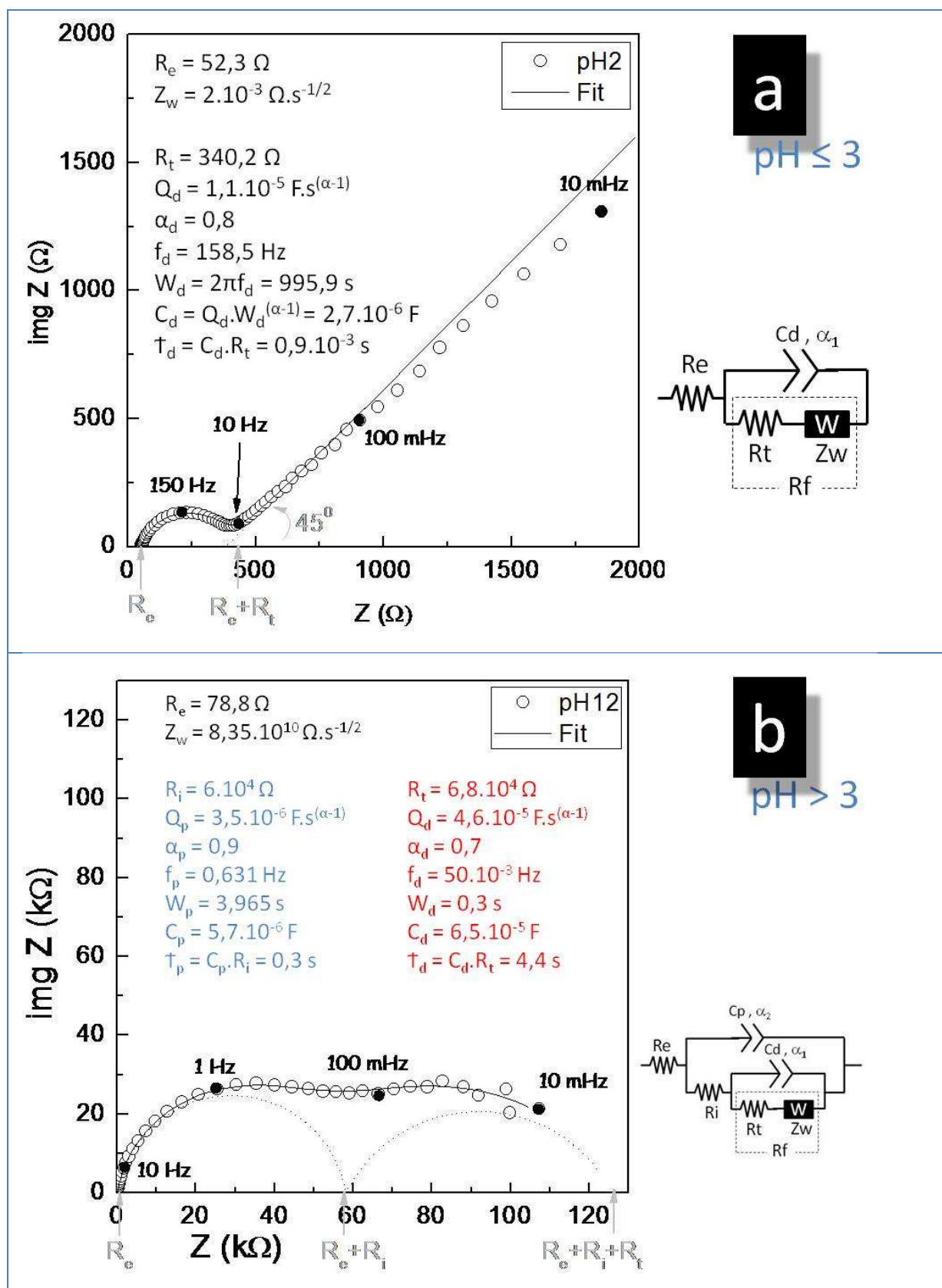


Figure 62 : Spectres d'impédances électrochimiques d'une électrode de carbone vitreux modifiée après greffage de groupements -NH₂, en fonction de l'acidité de solutions contenant le couple redox ferri-ferro. Schéma équivalent à pH ≤ 3 (a) et à pH > 3.

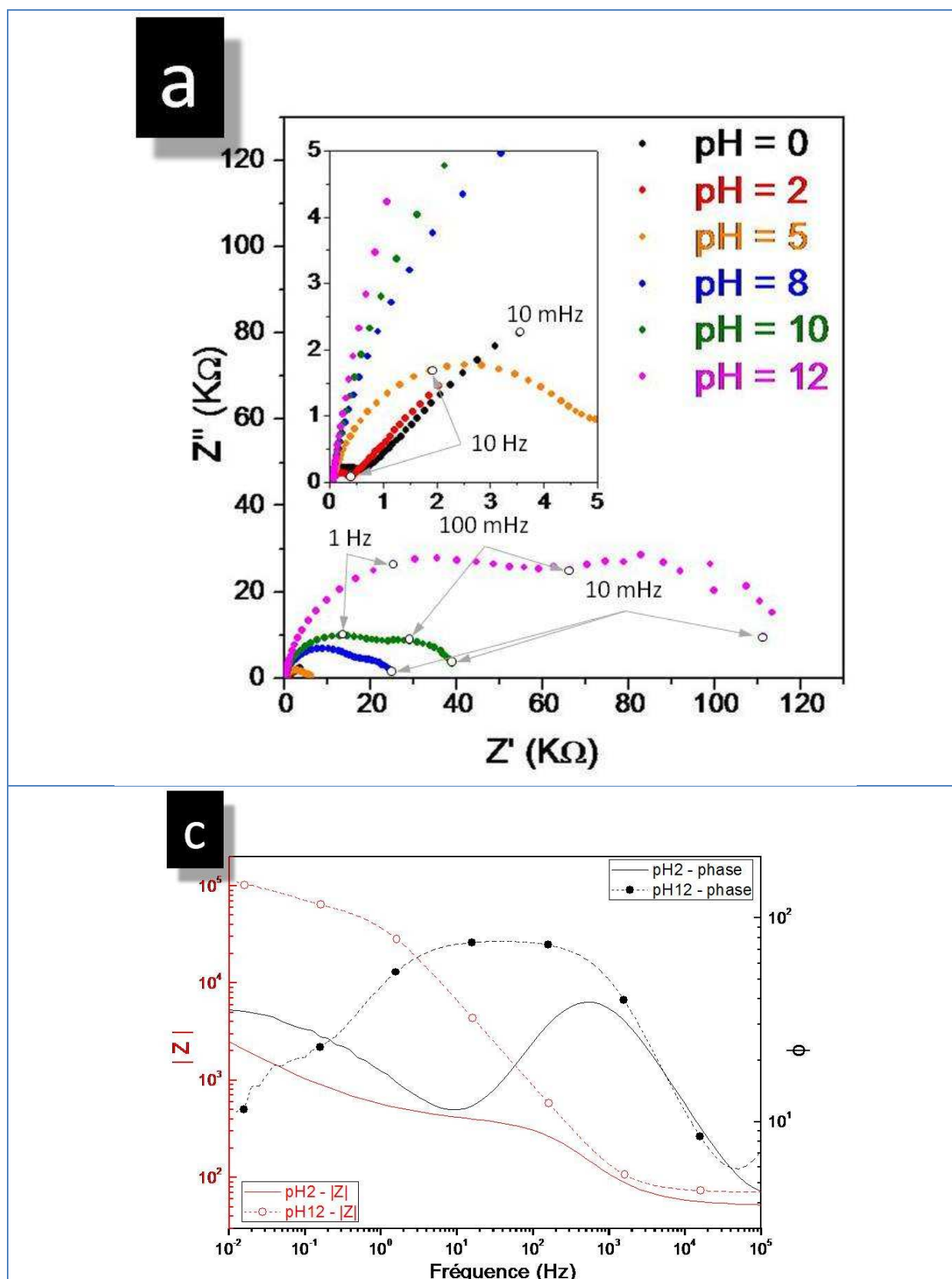


Figure 63 : Diagramme de Nyquist (a) et de Bode (b) d'électrodes de carbone vitreux modifiées après greffage de groupements -NH_2 , en fonction de l'acidité de solutions contenant le couple redox ferri-ferro.

En milieu acide les fonctions amines sont protonées et des charges positives sont présentes sur les atomes d'azote. Les fonctions amines conduisent à une interface conductrice en milieu aqueux acidifié. La formation de charge positive explique le caractère bloquant de la couche greffée en milieu basique et non bloquant en milieu acide vis-à-vis de la sonde chargée négativement : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. En effet en milieu basique, il n'y a aucune affinité entre la sonde de charge négative et les amines qui ont un caractère électrodonneur lié à la présence du doublet électronique sur l'azote. Alors qu'en milieu acide il y a une très bonne affinité entre les cations positifs de la couche greffée et les espèces négatives de la solution telles que $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Ces phénomènes de charge et de réaction à la surface sont détaillés dans la littérature [187, 202].

i5.5 Conclusion

La nature des sels de diazonium, leur formation, leur stabilité, et le types de mécanisme permettant le greffage de ^+CsD sur toute les surfaces par voie chimique ou électrochimique ont été détaillés dans ce chapitre. Ce chapitre introductif pour la présentation des résultats obtenus pour le greffage sur carbone permet de comprendre le fonctionnement en milieu acide ou basique de la couche greffé composé d'amine primaire.

Dans le chapitre suivant, les travaux réalisés sur le greffage du cation du sel de p-aminophénylène diazonium sur plomb seront détaillés à la fois par voie chimique et électrochimique. Cette fonctionnalisation de surface, création de groupements de type amine primaire, devrait faciliter la polymérisation de la polyaniline à la surface du métal et permettre d'obtenir des couches distinctes métalliques ou polymériques et non un composite (Pb/PbO.PbSO₄/PANI) comme c'était le cas au chapitre précédent.

CHAPITRE 5

Greffage et polymérisation sur plomb :



5.1 Introduction

Le procédé de greffage a été utilisé dans le cadre de notre étude pour l'amélioration de la tenue en corrosion des électrodes de plomb en milieu acide sulfurique. Le cation du sel de p-phénylènediazonium (^+CsD) a été utilisé pour greffer des groupements aminophényle à la surface du plomb par voie chimique ou électrochimique afin de faciliter la polymérisation de la polyaniline à la surface du plomb (figure 64). La séquence des méthodes expérimentales suivies sont résumées dans l'organigramme du schéma 3.

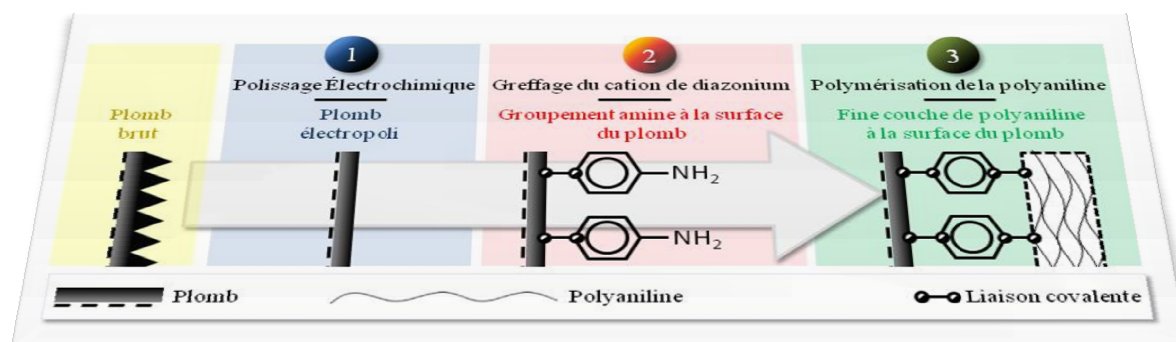


Figure 64: Les 3 phases pour la préparation d'une fine couche de polyaniline à la surface du plomb sans passivation du métal.

Il est attendu que la formation d'une liaison covalente entre le polymère de polyaniline et le substrat (collecteur en plomb), par l'intermédiaire des fonctions molécules d'aniline à la surface du plomb métallique, devrait permettre d'accroître la stabilité de la couche protectrice et d'améliorer les propriétés anticorrosives du plomb en milieu acide sulfurique.

L'objectif de ce travail est de former une fine couche de polyaniline homogène sans zones mixtes composées à la fois de polymère et de produits de corrosion issus de l'oxydation du

plomb en milieu acide sulfurique tel que démontré au chapitre 4. Il serait souhaitable de s'affranchir de l'étape de préparation de surface par polissage électrochimique du disque de plomb. En effet l'électropolissage qui permettrait d'électropolymériser la polyaniline de manière homogène est difficile à mettre en œuvre dans le cas d'une grille, notamment à cause des problèmes de symétrie et de distribution de courant.

Il est possible d'envisager qu'à lui seul le greffage chimique spontané de groupements aminophényle puisse prévenir la passivation du matériau en maintenant une conductivité électrique suffisante. Ceci permettrait de s'affranchir du mode de préparation électrochimique afin de répondre davantage aux contraintes industrielles.

Le greffage de molécules d'aniline à la surface du plomb par voie chimique ou électrochimique est réalisé afin de :

- 1) Bloquer suffisamment la surface et d'inhiber ainsi la formation de la couche de passivation lors du dépôt de la polyaniline,
- 2) Favoriser la formation du polymère lié par liaison covalente au métal,
- 3) Assurer la conduction électronique entre le plomb et la polyaniline.

5.2 Partie expérimentale

Les méthodes d'électropolissage, de préparation électrochimique (nommée ici « activation ») et de polymérisation de la polyaniline ont déjà été décrites dans les chapitres précédents. Pour faciliter la lecture, chacune de ces méthodes sera très brièvement décrite. Les conditions expérimentales de greffage par voie électrochimique ou chimique seront détaillées dans cette partie.

Au cours du chapitre 4, la méthode de déposition de la polyaniline sur plomb a été détaillée (méthode 1 du schéma 3). La nouveauté du chapitre 5 est l'ajout d'une méthode de fonctionnalisation de la surface du plomb par greffage chimique ou électrochimique (méthode 2 et 3 du schéma 3). L'ensemble des méthodes de modification, réalisées par voie électrochimique ou chimique, de la surface d'un plomb brut ou préparé par polissage électrochimique sont résumées dans l'organigramme du schéma 3.

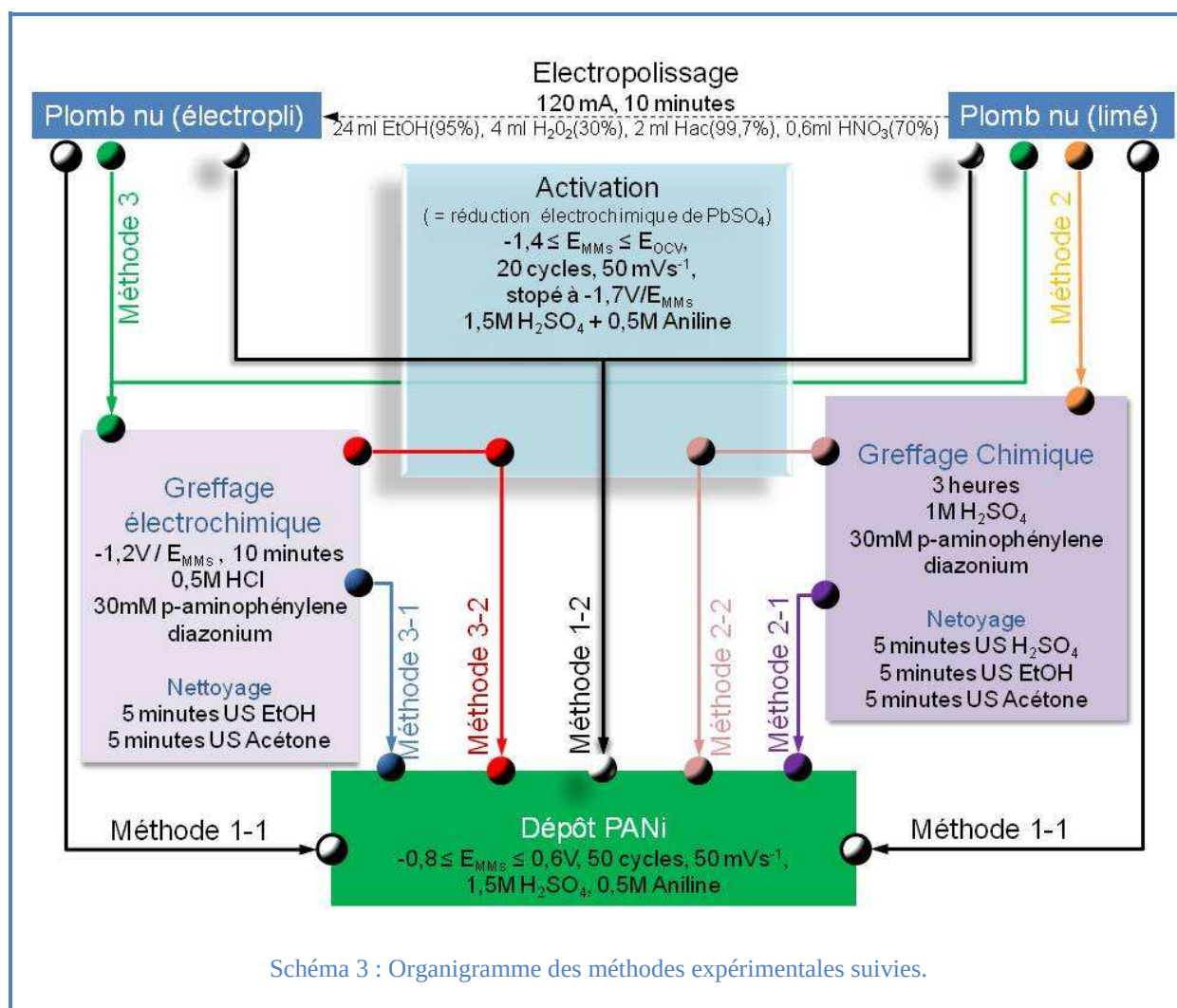


Schéma 3 : Organigramme des méthodes expérimentales suivies.

5.2.1 Electropolissage

Le polissage électrochimique est la première étape de transformation de la surface du plomb brut. Dans un montage à deux électrodes avec une contre-électrode de titane et une électrode de plomb, un courant de 120 mA est appliqué entre les deux électrodes pendant 10 minutes. La solution de polissage contient 24 ml d'éthanol (95%), 4 ml d'eau oxygénée (30%), 2 ml d'acide acétique (99,7%) et 0,6 ml d'acide nitrique (70%). Aux chapitres 2 et 4, il a été montré que ce traitement permettait d'améliorer l'homogénéité physique en surface résolvant ainsi le problème de pollution engendré par un polissage mécanique utilisant des abrasifs conventionnels, où le carbure de silicium et l'oxyde d'alumine restaient incrustés dans le plomb.

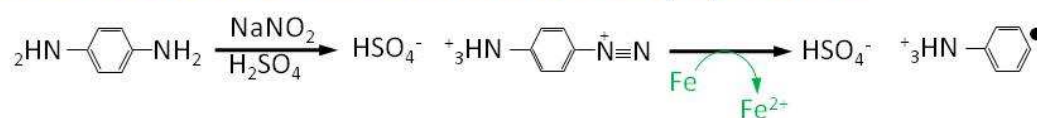
5.2.2 Greffage chimique

Le greffage chimique a été réalisé, uniquement sur plomb brut, dans l'acide sulfurique en présence d'un agent réducteur. La poudre de fer, dispersée en solution est utilisée comme agent réducteur pour la réduction du sel de diazonium (figure 65). La solubilité de la paraphénylène diamine dans H_2SO_4 est limitée à cause de la formation de sel de sulfate. Ainsi il est impossible de solubiliser une concentration en diamine supérieure à 20 mM. Cependant en versant 10 mL d'acide sulfurique molaire sur le mélange des poudres de nitrite de sodium et de para-phénylènediamine et en agitant pendant quelques minutes jusqu'à obtention d'une solution limpide de couleur rouge brun, il est possible d'obtenir une concentration en sel de diazonium de 50 mM. Cette concentration est généralement utilisée dans la littérature pour le greffage chimique [186]. Une fois le sel de diazonium formé, c'est-à-dire lorsque la solution devient rouge foncé, la poudre de fer est ajoutée afin de permettre la réduction du diazonium. Quasi instantanément après l'ajout de la poudre, des bulles de gaz se forment à la surface de la poudre de fer. En effet, lors de la réduction du cation diazonium par le fer, du diazote est formé. Finalement l'électrode de plomb est immergée dans la solution pendant 3 heures à température ambiante (Schéma 4).

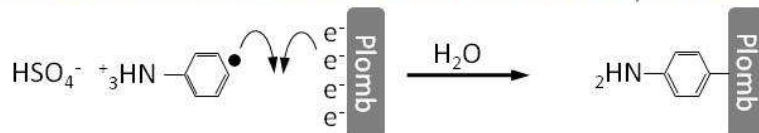
5.2.3 Greffage électrochimique

La solution de nitrite de sodium désoxygénée par barbotage d'azote est mélangée à la diamine solubilisée dans une solution d'acide chlorhydrique désoxygénée. Après 2 minutes d'agitation, le sel de diazonium formé (voir section 5.1.3 de la thèse) est injecté à l'aide d'une seringue dans la cellule de greffage contenant 0,5M HCl, et maintenu sous flux d'azote. L'électrode de plomb est maintenu à $-1,2 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$ avant l'injection du sel diazonium et pendant les 10 minutes de greffage afin de prévenir l'oxydation du métal.

Formation du sel de diazonium et réduction catalytique du ⁺CsD



Premières réductions du ⁺CsD à la surface du plomb en monocouche



Organisation d'une couche greffée à partir de ⁺CsD aromatique

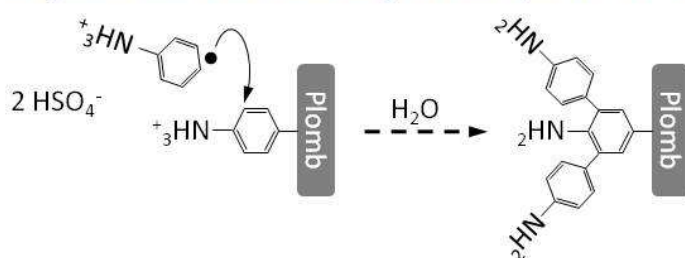


Figure 65: Étapes de la formation du ⁺CsD et organisation de la couche greffée, adapté de [198].

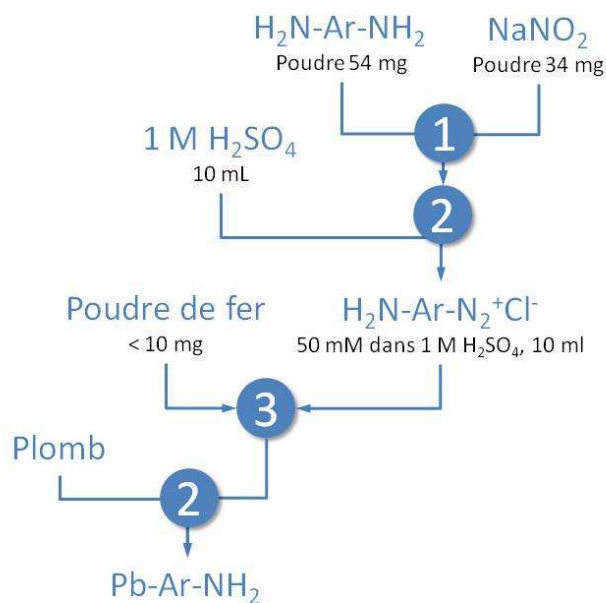


Schéma 4 :

Organigramme du procédé de greffage chimique.

5.2.4 Activation : 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 1,5 M avec une concentration de 0,5 M d'aniline. L'électrode est ensuite cyclée entre son potentiel de circuit ouvert et $-1,4 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$ pendant 20 cycles à 50 mV/s afin de réduire la couche de passivation formée lors de l'immersion de l'électrode. Précédemment, il a été montré que 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.

5.2.5 Électrodéposition de polyaniline

Dans une cellule à trois électrodes, les dépôts de polyaniline ont été réalisés par voltampérométrie cyclique durant 50 cycles avec une vitesse de balayage de 50 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M avec une concentration de 0,5 M d'aniline. Le premier cycle débute au potentiel de circuit ouvert et atteint $0,6 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$. Les cycles suivants sont compris entre $-0,8 \text{ V}$ et $0,6 \text{ V}/E_{\text{MMS}}$. Les phénomènes électrochimiques impliqués dans le processus de polymérisation du PANI sont décrits au chapitre 4.

5.2.6 Appareillage

Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour l'analyse des spectres XPS. Les spectres présentés dans cette section ont tous été corrigés en prenant pour référence l'énergie de liaison pour le niveau 1s du carbone présent naturellement sur les oxydes natifs du plomb, dont la valeur est de 285,6 eV [123]. Les données brutes ont été traitées par soustraction de la ligne de base et lissées par une fonction mixte Gaussienne/Lorentzienne puis une déconvolution a été effectuée pour chaque signal afin de déterminer les différentes liaisons chimiques mises en jeu. Nous rappelons que l'XPS est une technique de surface et que l'analyse porte essentiellement sur des épaisseurs d'une dizaine de nanomètres et ne correspond pas obligatoirement à la composition chimique du matériau massif dans son ensemble.

Les facteurs RSF (Relative Sensitivity Factor) résumés dans le tableau 12 correspondent au spectromètre Axis-165 (Kratos) équipé d'un analyseur et d'une anode en aluminium (Al K_{α} à 1486,6 eV). Les facteurs de sensibilité des orbitales 4f du plomb ont été calculés comme suit.

Le RSF total de Pb 4f est égal à 8,149 pour un total de 14 électrons présents dans la couche électronique f du plomb, alors les facteurs de sensibilité associés respectivement aux contributions 4f_{7/2} et 4f_{5/2} sont 4,759 et 3,57 (équation 43 et 44).

$$\text{RSF (Pb 4f}_{7/2}\text{)} = 8/14 \times 8,149 = 4,759 \quad \text{Équation 43}$$

$$\text{RSF (Pb 4f}_{5/2}\text{)} = 6/14 \times 8,149 = 3,57 \quad \text{Équation 44}$$

Deux critères sont essentiels concernant la déconvolution du signal Pb 4f. Les signaux du groupe Pb 4f_{7/2} sont symétriques à ceux du groupe Pb 4f_{5/2}. Il est nécessaire d'avoir le même nombre de pic pour chacune des contributions Pb 4f_{7/2} et Pb 4f_{5/2}. Premièrement, les largeurs à mi-hauteur de chaque signal correspondant à la même liaison sont identiques. C'est-à-dire que le pic XPS du plomb métallique Pb 4f_{7/2} aura la même largeur à mi-hauteur que le pic XPS associé au plomb métallique Pb 4f_{5/2}. Il en est de même pour chacune des phases oxydées du plomb. Deuxièmement, la différence des valeurs des énergies de liaison entre les deux contributions Pb 4f_{7/2} et Pb 4f_{5/2} doivent être la même pour chaque groupe d'orbitales atomiques participant à un même type de liaison. C'est-à-dire que l'intervalle en énergie (^yΔE_{Pb4f}) relatif aux pics métalliques est égal à celui qui est associé aux pics de la liaison Pb-O ou à liaison Pb-SO₄.

Tous les renseignements relatifs aux appareillages (Potentiostat, MEB, XPS, et FTIR) ainsi que les logiciels utilisés dans ce chapitre sont détaillés au chapitre 2 de la thèse.

^y ΔE_{Pb4f} = Pb 4f_{5/2} – Pb 4f_{7/2}

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Caractérisation de l'électrodéposition de PANI

5.3.1.1 Méthode 2 : électrodéposition de PANI après greffage chimique

Un échantillon de plomb brut a été modifié par immersion dans une solution 1 M d'acide sulfurique contenant 50 mM de sel de diazonium. Après 3 heures d'immersion, l'électrode est nettoyée aux ultrasons successivement dans une solution H_2SO_4 1M pendant 5 minutes, de l'éthanol (95%, 5 minutes) et de l'acétone (5 minutes). Le traitement dans l'acide sulfurique est utilisé pour nettoyer les traces résiduelles de fer présentes dans le film après greffage. En effet, il est possible d'observer une pollution au fer (observée notamment par XPS) sur les échantillons lors de l'utilisation de la poudre de fer comme agent réducteur du cation de sel de diazonium. L'éthanol et l'acétone sont utilisés pour éliminer les impuretés organiques physisorbées en surface.

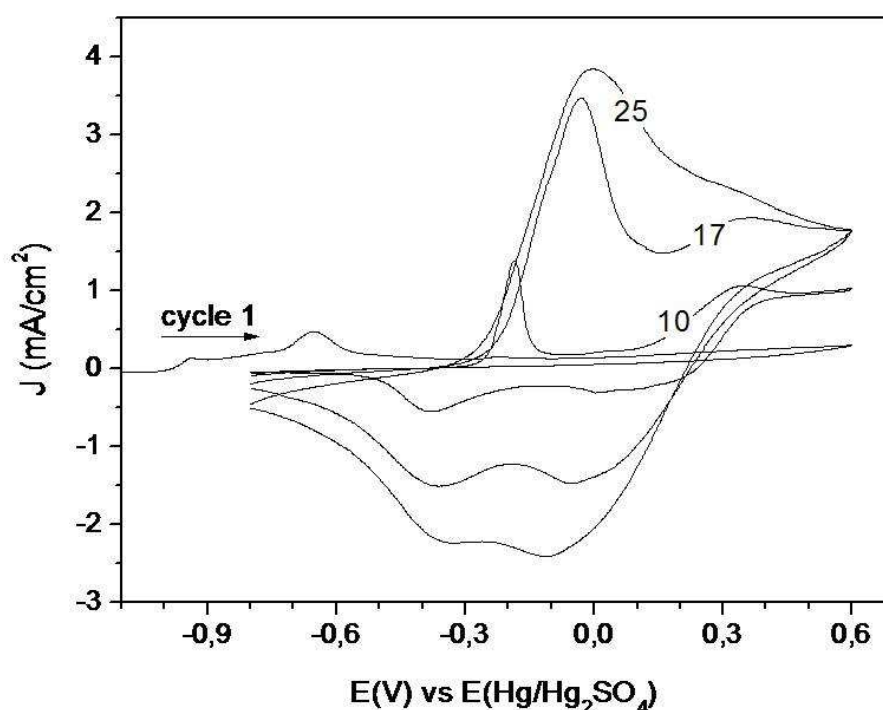


Figure 66 : Voltampérogrammes cycliques de l'électropolymérisation de polyaniline à la surface d'une électrode de plomb brut après greffage chimique et activation (méthode 2-2). L'électropolymérisation a été effectuée dans une solution d' H_2SO_4 1,5M contenant 0,5 M d'aniline avec une vitesse de balayage de 50 mV/s entre -0,8 et 0,6 V/ E_{MMS} .

Les voltampérogrammes cycliques caractéristiques de la croissance d'un film de polyaniline ont été enregistrés (figure 66) lorsque la polymérisation est réalisée après réduction de la couche de passivation (méthode 2-2). Au contraire, il n'a pas été possible d'électropolymériser la polyaniline immédiatement à partir des substrats précédemment traités par greffage chimique sans réduction de la couche de passivation (méthode 2-1). Il semble que la couche de passivation, formée au cours de la phase de greffage par immersion dans l'acide sulfurique, soit suffisamment isolante pour inhiber le transfert électronique nécessaire à l'oxydation des monomères d'aniline et la croissance du PANI.

5.3.1.2 Méthode 3 : électrodéposition de PANI après greffage électrochimique

Le greffage électrochimique est réalisé dans 0,5 M HCl pour ne pas risquer de former des produits de corrosion insolubles, lors de l'immersion de l'électrode de plomb, comme c'est le cas dans H₂SO₄. En effet en milieu acide chlorhydrique, le plomb forme uniquement des produits de corrosion solubles comme des sels de plomb tel que PbCl₂. Par la suite, la polymérisation de la polyaniline a été effectuée dans 1,5 M H₂SO₄ avec 0,5 M aniline comme à chaque fois. Afin de déterminer la plage de potentiel d'immunité du plomb dans l'acide chlorhydrique 0,5 M, un voltampérogramme du plomb a été réalisé entre -2 et -0,6 V/E_{MMS} (figure 67a). Dans cette solution, la réduction de l'acide en dihydrogène sur une électrode de plomb débute à partir de -1,5 V/E_{MMS} et l'oxydation du plomb dans le même milieu débute à partir de -1 V/E_{MMS}. La zone d'immunité du plomb dans l'acide chlorhydrique est comprise entre -1,5 et -1 V/E_{MMS}. Afin de favoriser la modification de surface sur le métal et non sur une forme oxydée du plomb, l'électrode de plomb nue est maintenue à un potentiel de -1,2 V/E_{MMS} avant l'injection du sel de diazonium.

Les sept premières minutes du chronoampérogramme de la figure 67b illustrent le maintien de l'électrode avec un courant légèrement cathodique (typiquement -0,5 mA/cm²) pour un potentiel imposé de -1,2 V/E_{MMS}. Ce courant cathodique évite l'oxydation du plomb et assure le maintien d'une surface métallique. Lors de l'injection du sel de diazonium, une brusque augmentation du courant cathodique est enregistrée correspondant à la réduction du ⁺CsD à la surface de l'électrode de plomb. Le potentiel de l'électrode de plomb étant à un potentiel très négatif ceci permet une réduction très rapide des cations diazonium. La décroissance du courant après l'injection du sel de diazonium n'obéit pas à loi de Cottrell pour laquelle le courant doit être proportionnel à $\sqrt{t(s)}$. En effet deux fonctions affines distinctes, et non une seule, permettent d'affiner l'évolution de la diminution du courant en fonction du temps

(figure 67c). Ceci est caractéristique du greffage car il y a déposition d'une espèce à la surface de l'électrode de plomb. À noter que le courant de réduction ne retourne jamais à sa valeur initiale et qu'une valeur de $-2,1 \text{ mA/cm}^2$ est observée après 10 minutes de déposition (figure 67b). Trois hypothèses indépendantes ou combinées peuvent expliquer l'observation de ce courant de réduction :

- 1) La totalité de la surface métallique n'est pas recouverte, alors les cations du sel de diazonium continuent de se réduire à la surface du plomb,
- 2) Le film greffé est conducteur en milieu acide alors la réduction des cations diazonium se fera jusqu'à épuisement des espèces en solution,
- 3) Le dépôt de molécules organiques ne s'effectue pas uniquement par la formation d'une liaison covalente entre la molécule et le métal sous forme d'une monocouche de molécules parfaitement organisées et orientées. Les radicaux formés par réduction des cations du sel de diazonium peuvent réagir sur le film greffé pour ainsi former une multicouche [198].

Une étude a été réalisée afin de connaître la concentration adéquate de diazonium à utiliser. L'évolution de la quantité des charges liées aux différentes réactions d'oxydation du plomb et la quantité de charge associée à l'oxydation des monomères d'aniline ont été mesurées lors du premier cycle de l'électropolymérisation du PANI en fonction de la quantité de charge correspondante à la réduction du ^+CsD à la surface du plomb lors de l'étape de greffage et sont répertoriés à la figure 68. L'objectif de cette étude est de déterminer à partir de quelle concentration de diazonium, l'oxydation de monomère est maximale et l'oxydation du plomb minimale. En effet si on admet que le greffage permet de recouvrir la totalité du métal, le plomb ne devrait plus s'oxyder en sulfate ou oxyde de plomb pour un recouvrement total par des molécules greffées.

En pratique, les expériences ont été menées selon le mode opératoire suivant :

- 1) Greffage électrochimique dans 0,5 M HCl, en faisant varier la concentration de sel de diazonium de 0 à 0,1M
- 2) Mesure de la charge consommée lors du greffage par intégration du pic de réduction du ^+CsD
- 3) Dépôt de PANI dans 1,5 M H_2SO_4 et 0,5 M aniline
- 4) Au premier cycle de l'électropolymérisation de la polyaniline, la quantité de plomb oxydée soit en PbSO_4 soit en PbO et la quantité de charge liée à l'oxydation des monomères d'aniline sont mesurés.

Habituellement, une concentration de cations de sel de diazonium de 10 mM est utilisée pour le greffage électrochimique [193]. Dans nos conditions expérimentales, une concentration de 30 mM en sel de diazonium permet d'obtenir une charge maximale pour l'oxydation des monomères d'aniline (figure 68, histogramme bleu). Avec une augmentation de la concentration en sel de diazonium jusqu'à 0,1 M et un potentiel de réduction appliqué pendant 10 minutes, les phénomènes d'oxydation du plomb sont toujours détectés (figure 69c). Les greffages électrochimique sont réalisés sans agitation il est possible que des bulles de gaz de N₂, formées lors de la réduction du diazonium à la surface du plomb, bloquent la surface de métal nu et empêchent le greffage sur ces zones.

En général, il n'est pas nécessaire d'agiter la solution lors du greffage car les bulles se déplacent sur la surface ainsi toutes les zones sont exposées pour permettre un recouvrement total lors de la réduction des sels de diazonium. Dans notre cas, vu le potentiel très négatif de réduction (soit -1,2 V/E_{MMS}) mais nécessaire afin de prévenir l'oxydation du plomb dans 0,5M HCl (figure 67a), il est possible qu'une quantité trop importante de diazonium soit réduite à la surface du plomb et génère une quantité d'azote suffisamment importante pour bloquer la surface et empêcher le greffage. Nos résultats indiquent que le greffage électrochimique n'est pas homogène et ne bloque pas la totalité de la surface métallique. Cette étape peut donc être optimisée. La surface du plomb a été orientée verticalement lors du greffage afin que les bulles d'azote ne restent pas bloquées en surface. Finalement des tests de greffage ont été réalisés avec ou sans agitation magnétique et n'ont pas permis d'observer des comportements différents lors du greffage. Il serait peut être possible d'obtenir de meilleurs résultats en utilisant une électrode tournante dont la surface à greffer soit horizontale et orientée vers la surface.

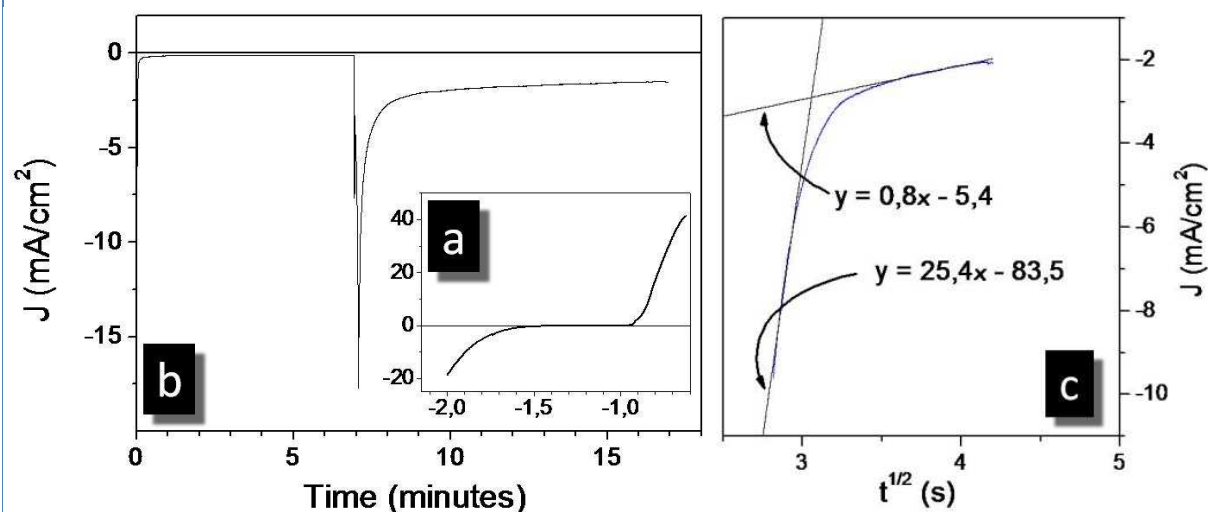


Figure 67: Voltampéromme du plomb nu dans l'acide chlorhydrique 0,5 M entre -2 et 1,5 V/E_{MMS} avec une vitesse de balayage de 50 mV/s (a) et le chronoampéromme de l'électrode de plomb lors du greffage électrochimique en fonction de t (b) et de $t^{1/2}$ (c). Organigramme du procédé de greffage électrochimique en 2 étapes (d).

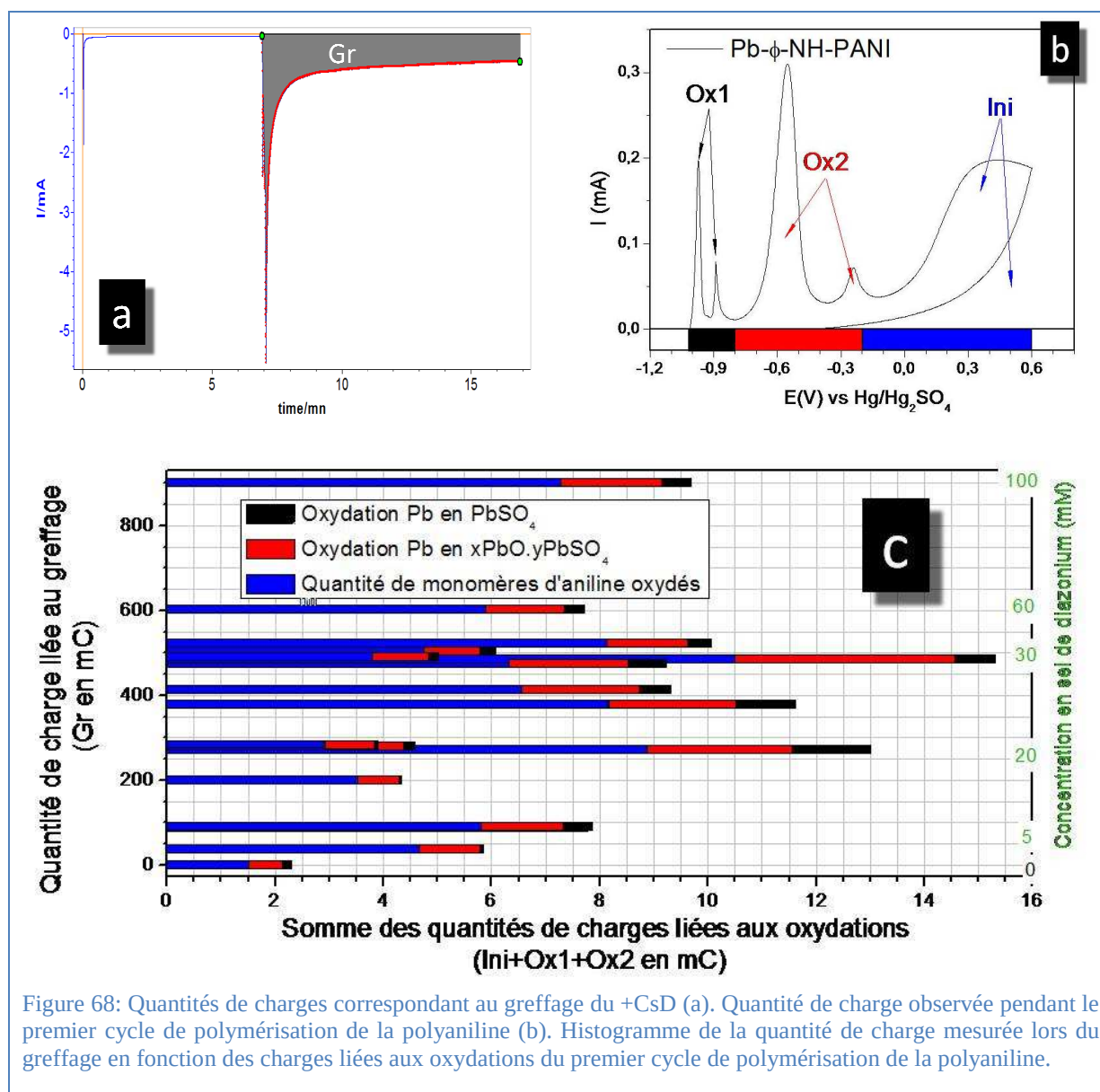
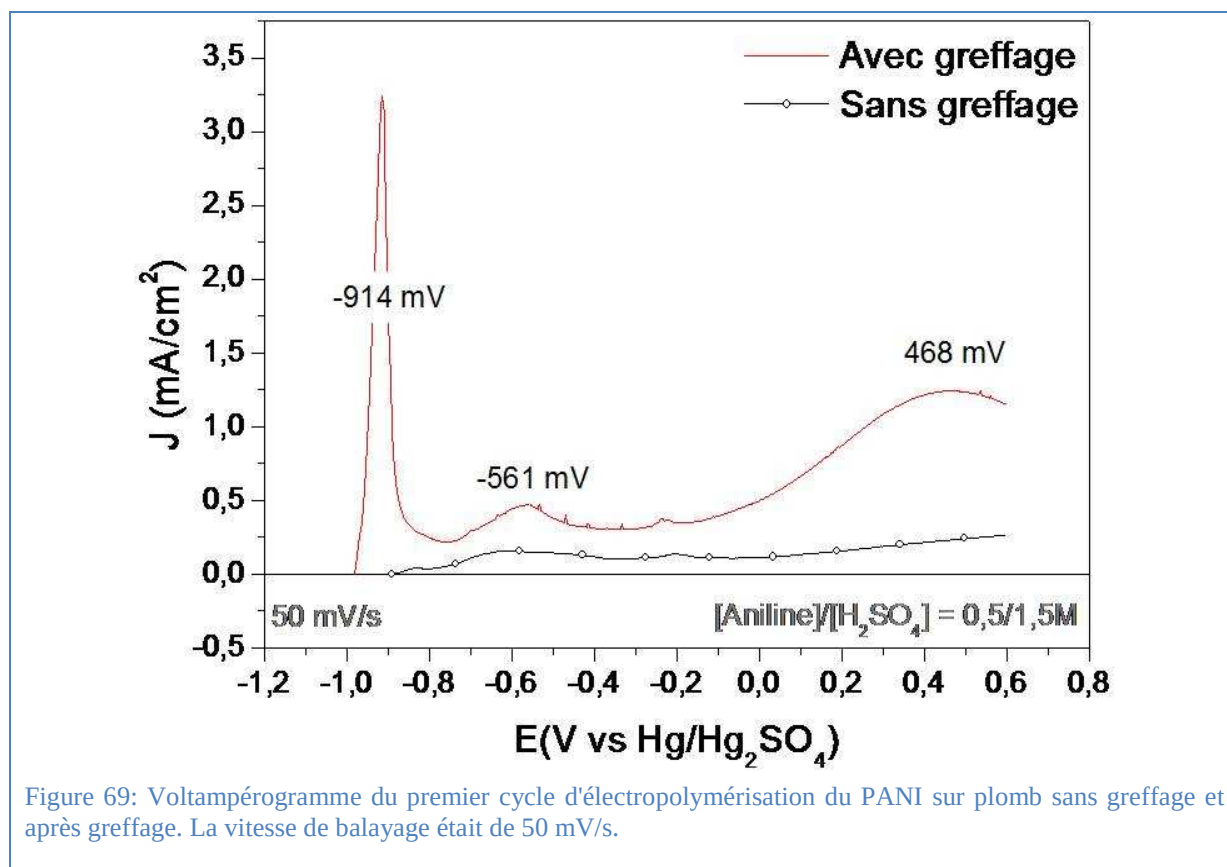


Figure 68: Quantités de charges correspondant au greffage du +CsD (a). Quantité de charge observée pendant le premier cycle de polymérisation de la polyaniline (b). Histogramme de la quantité de charge mesurée lors du greffage en fonction des charges liées aux oxydations du premier cycle de polymérisation de la polyaniline.

5.3.1.2.1. Premier balayage anodique lors de la polymérisation

En comparaison avec les expériences décrites au chapitre 4, des phénomènes électrochimiques supplémentaires sont observés pour un échantillon modifié par greffage avant l'étape de la polymérisation du PANI. Le potentiel de circuit ouvert d'une électrode non modifiée dans la solution de polymérisation est plus positif que celui d'une électrode modifiée dans la même solution. Le premier balayage linéaire, en présence d'aniline, pour une électrode de plomb modifiée par greffage montre 3 pics de courant positifs alors qu'un courant d'oxydation quasi constant ($\approx 0,2 \text{ mA/cm}^2$) est observé lors du premier balayage linéaire pour une électrode non modifiée (figure 69). Le potentiel du pic ($E = -914 \text{ mV}/E_{\text{MMS}}$) pour l'électrode modifiée correspond à l'oxydation du plomb en sulfate de plomb [32]. Le pic d'oxydation à 468 mV correspond à l'oxydation des monomères d'aniline en radicaux cations

à la surface de l'électrode. Cette oxydation semble favorisée après greffage avec une quantité de charge pouvant être jusqu'à dix fois plus importante pour l'électrode modifiée comparée à l'électrode non modifiée (figure 69)



Le résumé du tableau 11 permet d'avoir un aperçu qualitatif des phénomènes d'oxydations observés expérimentalement au cours du premier cycle de balayage dans l'acide sulfurique en présence ou non d'aniline. Le plomb électropoli ne s'oxyde pas en PbSO_4 lors du premier balayage anodique (colonnes C1 et C2 de la ligne du tableau 11). En effet, lors du polissage électrochimique le plomb est oxydé en PbO (voir chapitre 4) et son potentiel d'équilibre en milieu acide sulfurique est supérieur à $-0,8 \text{ V/E}_{\text{MMS}}$.

Lorsque l'aniline est ajouté en solution les phénomènes d'oxydation du plomb sont réduits (ligne L1 et les colonnes C3 et C4 de la ligne L2 du tableau 11). En effet l'aniline agit comme un inhibiteur de corrosion (d'oxydation) en solution (voir chapitre 3) avec un effet plus prononcé sur la réaction d'oxydation du plomb en sulfate de plomb que sur celle de l'oxydation du plomb en oxyde de plomb (tableau 11). Le changement de nature chimique de la surface par greffage électrochimique sur plomb fait en sorte que les monomères d'aniline dissous en solution n'ont plus d'effets d'inhibition de l'oxydation du plomb (la ligne L3 du

tableau 11). L'effet d'inhibition de corrosion de l'aniline en milieu acide sulfurique sur l'oxydation du plomb en PbSO₄ n'est plus observé après greffage à partir du sel de p-aminophénylène diazonium.

	Oxydation du Pb en PbSO ₄ [H ₂ SO ₄] = 1,5 M, E < -0,8 V / E _{MMS}		Oxydation du Pb en PbO [H ₂ SO ₄] = 1,5 M, E > -0,8 V / E _{MMS}		← Lignes
	Sans aniline	Avec aniline	Sans aniline	Avec aniline	
Pb brut	+++	0	++	+	L1
Pb électropoli	0	0	+++	+	L2
Pb-Ø-NH ₂ ^z	+++	+++	++	++	L3
Colonnes →	C1	C2	C3	C4	

Tableau 11 : Récapitulatif des phénomènes d'oxydation au cours du premier balayage anodique dans 1,5 M H₂SO₄ en présence ou non d'aniline pour les différents substrats. Les courants positifs enregistrés sont indiqués par un signe positif (+), les pics positifs enregistrés sont indiqués par 2 signes positifs (++), les pics positifs enregistrés dont l'intensité est supérieure à 3 mA/cm² sont indiqués par 3 signes positifs (+++). Les courants nuls enregistrés sont indiqués par 0.

^z Pb-Ø-NH₂ = plomb électropoli après greffage électrochimique.

électrochimique de réduction de la couche de passivation. La micrographie de la figure 9a montre une surface homogène. Avec la méthode 3-2, lorsque la polymérisation du PANI sur une électrode modifiée (c.-à-d. après greffage) est précédée d'une phase d'activation, les surfaces obtenues ne présentent pas d'agréats. Les dépôts observés pour la méthode 3-2 sont très similaires à ceux décrits dans la littérature sur d'autres matériaux tels que le l'or [165], l'acier inoxydable [203] et le platine [55], (figure 72b).

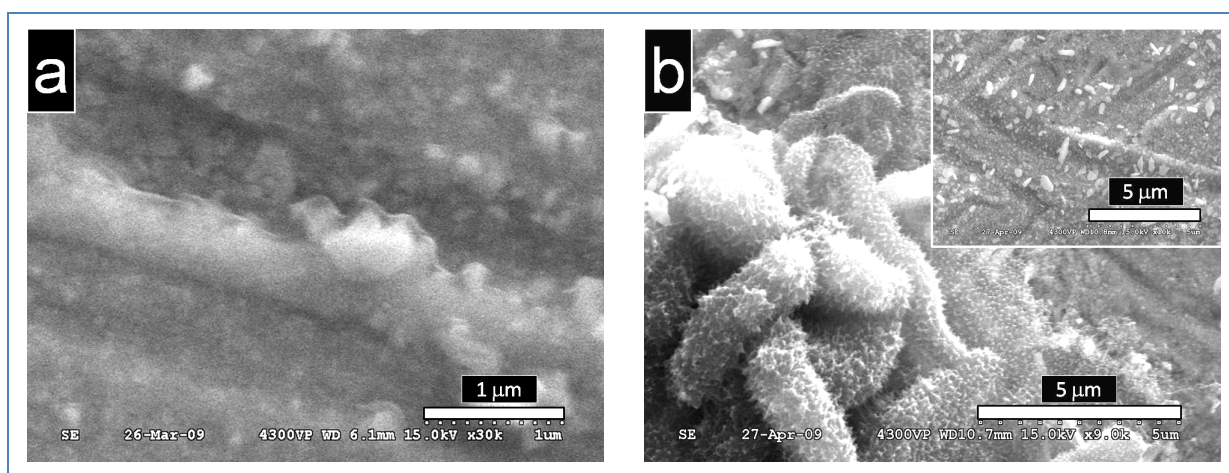


Figure 71: Cliché MEB après greffage chimique (a) et suivit d'une polymérisation de PANI selon la méthode 2-2 (b).

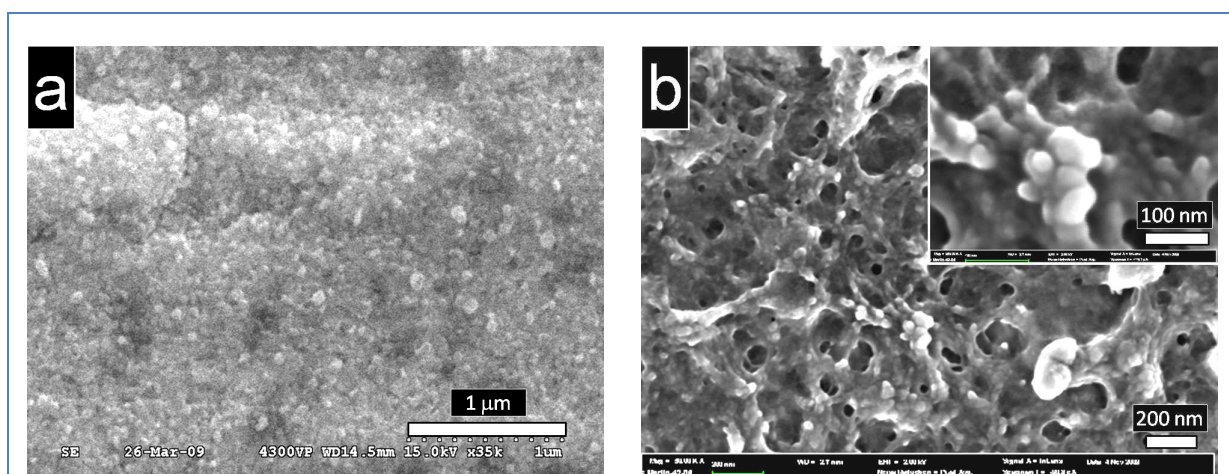


Figure 72: Clichés MEB d'une électrode de plomb électropoli après greffage électrochimique et après électropolymérisation du PANI sans (a, méthode 3-1) ou avec (b, méthode 3-2) une étape de réduction de la couche de passivation.

Le cliché MEB de la figure 72b est représentatif de la surface des échantillons préparés selon la méthode 3-2. La porosité du polymère observée par microscopie ne correspond pas à la porosité originale. En effet le faisceau d'électron du MEB est suffisamment intense pour dégrader le polymère qui fond rapidement lors de l'observation microscopique. Ainsi la porosité du film augmente avec la durée d'observation. Les premières observations qualitatives en microscopie montrent la formation d'une couche monophasée en surface d'aspect polymérique (figure 72b)

Contrairement aux autres voies de synthèse qui conduisent à des surfaces hétérogènes constituées en partie de produits de corrosion du plomb, les essais de polymérisation de polyaniline selon les méthodes chimiques (méthodes 2-2, ou 2-3) n'ont pas fonctionnés. Ceci est causé par l'isolation électrique du substrat dû à sa passivation lors de l'immersion dans l'acide sulfurique.

Selon la méthode 3-2, le signal électrochimique lors de l'électropolymérisation de PANI était plus important et plus reproductible comparé à celui observé lors de la déposition avec la méthode 3-1. Ainsi, la méthode 3-2 a été choisie pour la préparation des électrodes pour les tests en corrosion.

5.3.2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, (XPS).

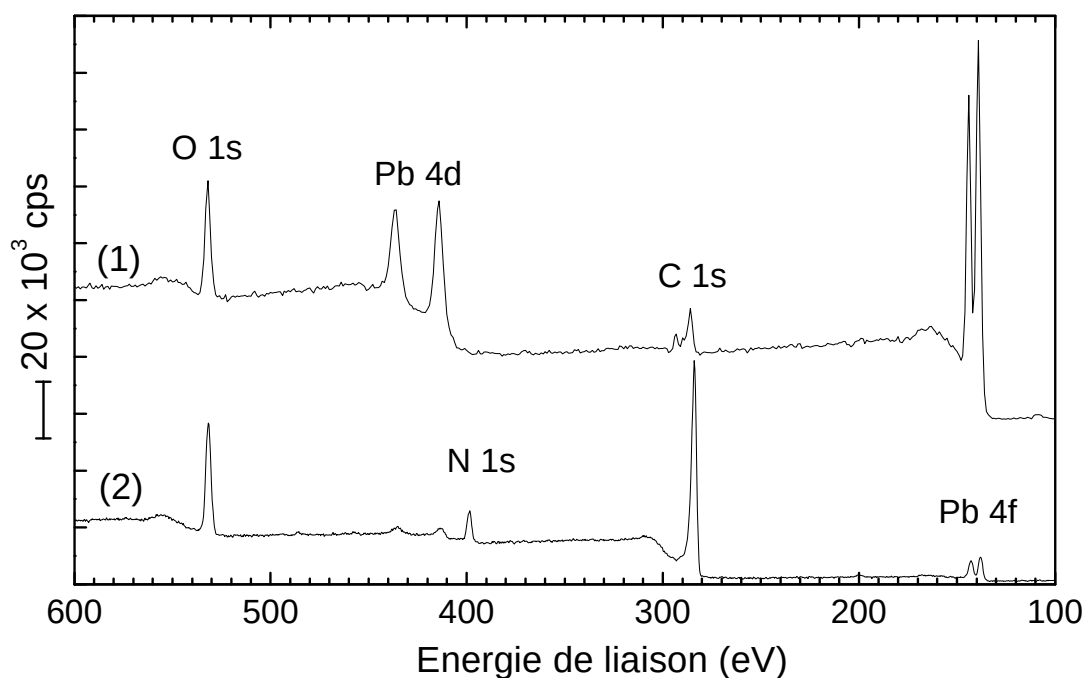


Figure 73: Spectres de survol XPS de la surface de plomb électropoli avant toutes modifications (1, blanc), et après greffage électrochimique sur plomb électropoli puis électropolymérisation de PANI (3, méthode 3-2).

Les spectres XPS de survol pour une surface de plomb électropoli sans modification (1), et après greffage électrochimique suivi de l'électropolymérisation de la polyaniline (2) sont représentés à la figure 73. La présence de plomb, de carbone et d'oxygène est confirmée par l'observation de pics à 140 eV (Pb 4f), 430 eV (Pb 4d), 285 eV (Pb C 1s), et 530 eV (O 1s) pour les deux échantillons. L'azote n'est pas présent à la surface du plomb nu préparé par polissage électrochimique mais il est bien identifié sur l'échantillon obtenu après dépôt de PANI suite au greffage avec un pic à 400 eV (N 1s). Une diminution des pics relatifs au plomb et l'augmentation des pics du carbone et de l'azote sont observées après polymérisation de polyaniline. Après polymérisation, l'intensité du pic d'oxygène reste inchangée.

Les spectres à haute résolution des niveaux Pb 4f, C 1s, O 1s, et N 1s d'une électrode obtenue par voie électrochimique (méthode 3-2) d'un dépôt de polyaniline à la surface du plomb électropoli seront présentés et discutés plus bas.

5.3.2.1.1 Plomb nu après polissage électrochimique

Les signaux relatifs à la présence d'oxygène et de carbone apparaissent sur le spectre de survol XPS du plomb brut, ce qui traduit la présence d'oxyde de plomb et de carbone de

pollution en surface du métal avant toutes modifications (figure 73, (1)). Les spectres des niveaux symétriques Pb 4f_{5/2} et Pb 4f_{7/2} sont chacun décomposés en deux pics et représentés à la figure 74g. Les pics de plus basses énergies (141,7 et 136,8 eV) sont associés au métal (136,8 eV [171]) alors que les contributions de plus hautes énergies (143,9 et 139,1 eV) sont associées à la liaison Pb-O (PbO), (139,2 eV [172]). Des concentrations atomiques de 26 % et de 1,5 % ont été calculées pour les contributions Pb 4f_{5/2} et Pb 4f_{7/2} associées respectivement à la liaison Pb-O (PbO) et au plomb métallique.

Concernant les spectres du niveau O 1s, trois contributions sont représentées à la figure 74f. Les 2 pics de plus basses énergies sont associés à la liaison Pb-O (PbO) dont l'énergie de liaison principale est centrée à 531,9 eV (531,7 eV [173]). La concentration atomique de 31% pour le pic principal du niveau O 1s est voisine de la quantité déterminée pour cette même liaison Pb-O à partir du niveau Pb 4f. Ceci confirme la présence d'oxyde métallique PbO à la surface du plomb. Le troisième pic de plus haute énergie, soit 533,8 eV (534 eV [175]), est associé à la liaison C-OH qui correspond à une oxydation partielle du carbone de surface, sa concentration atomique est de 6%.

Finalement le signal du niveau C 1s est décomposé en 2 pics (figure 74e). Le pic principal correspond au carbone de pollution pour une énergie de 285,6 eV [123] avec une concentration atomique de 28%. Un second pic centré à une énergie de 287,2 eV (287,5 eV [175]) avec une concentration atomique de 4% correspond à la liaison C-O associé à une oxydation partielle du carbone présent en surface.

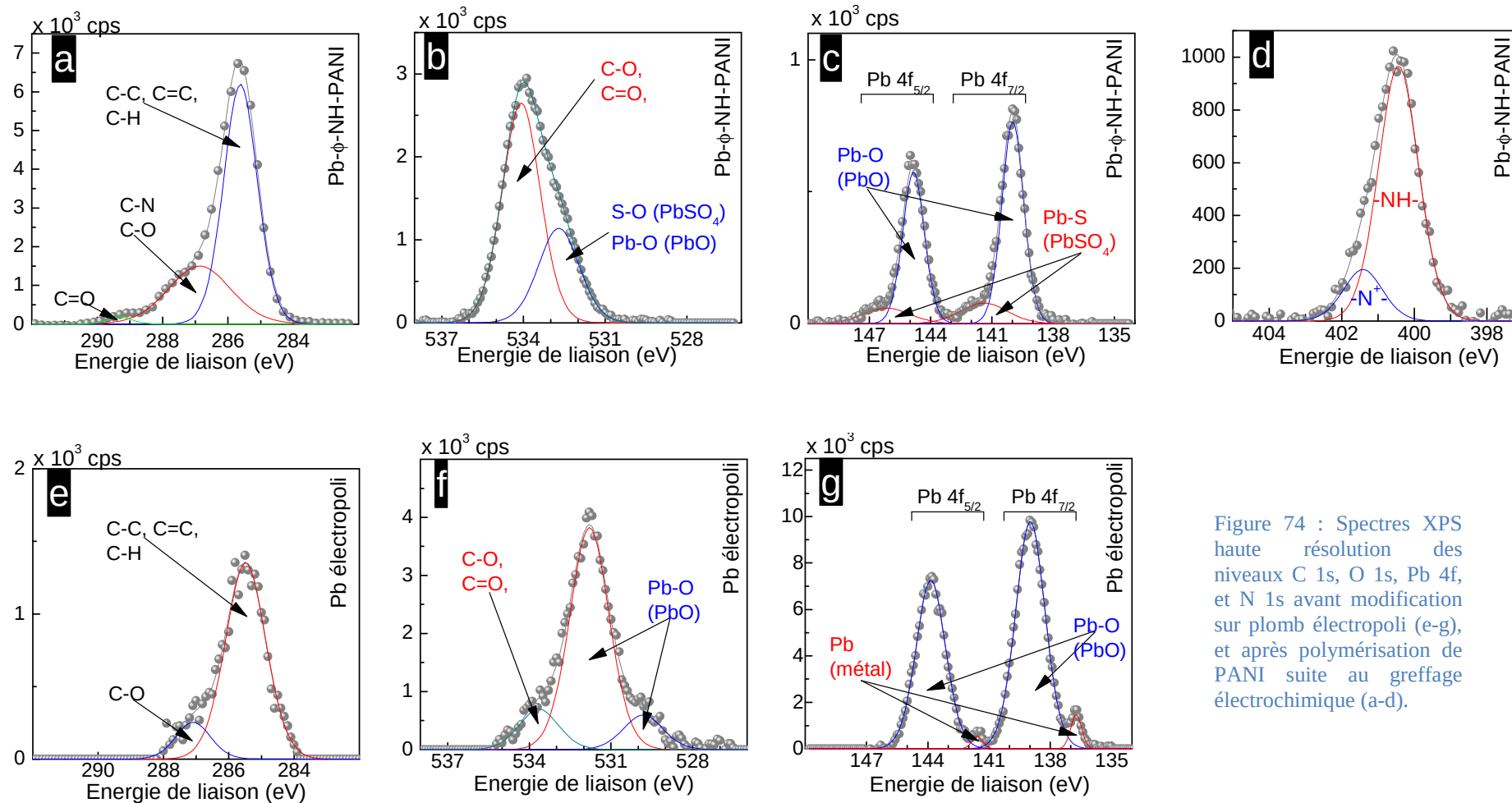


Figure 74 : Spectres XPS haute résolution des niveaux C 1s, O 1s, Pb 4f, et N 1s avant modification sur plomb électropoli (e-g), et après polymérisation de PANI suite au greffage électrochimique (a-d).

	Orbitale	Liaison	Energie de liaison (eV)		Largeur à mi-hauteur	R.S.F.	% at.	Réf.	
			Mesurée	Corrigée				Vs EL(C 1s) = 285,6 eV	n ⁰
Plomb électropoli	C 1s	C-C, C=C, C-H	285,7	285,6	1,7	0,278	27,5	285,6	[123]
		C-O	287,3	287,2	1,4	0,278	4,4	287,5	[175]
	O 1s	PbO	532	531,9	1,7	0,780	31,4	531,7	[173]
		PbO _{1-x}	530	529,9	1,3	0,780	3,8		
		C-OH	533,9	533,8	1,8	0,780	5,6	534	[175]
	Pb 4f _{7/2}	PbO	139,2	139,1	1,7	4,759	14,8	139,2	[172]
	Pb 4f _{5/2}	PbO	144	143,9	1,7	4,759	11,0		
	Pb 4f _{7/2}	métal	136,9	136,8	0,6	3,570	1,1	136,8	[171]
	Pb 4f _{5/2}	métal	141,8	141,7	0,6	3,570	0,4		
Pb-Ø-NH-PANI	O 1s	C=O	531,8	533,0	1,6	0,780	10,1	532,6	[175]
		PbSO ₄	530,4	532,6	1,8	0,780	4,6	532,3	[173]
	N 1s	-N ⁺ -	399,1	401,3	1,3	0,477	5,0	402	[174]
		-NH-	398,2	400,4	1,3	0,477	1,0	400,7	[174]
	C 1s	C-C, C=C, C-H	283,4	285,6	1,5	0,278	53,2	285,6	[123]
		C-N, C-O	284,7	286,9	1,0	0,278	23,9	287,4	[174]
		C=O	287,1	289,3	1,1	0,278	1,1	288,9	[175]
	Pb 4f _{7/2}	PbO	137,7	139,9	1,3	4,759	0,4	139,2	[172]
	Pb 4f _{5/2}	PbO	142,6	144,8	1,3	3,570	0,4		
	Pb 4f _{7/2}	PbSO ₄	139,1	141,3	2,7	4,759	0,1	140,3	[173]
	Pb 4f _{5/2}	PbSO ₄	143,9	146,1	2,7	3,570	0,1		
	S 2s	PbSO ₄	231,2	233,4	2,2	0,391	0,1	233,3	[173]

Tableau 12: Résumé des paramètres obtenus des spectres XPS avant et après modification par voie électrochimique (méthode 3. Ces valeurs sont associées à la figure 67.

5.3.2.1.2 Plomb électropoli après greffage puis polymérisation : Pb-Ø-NH-PANI

Les signaux relatifs à la présence de plomb, d'oxygène, de carbone, et d'azote apparaissent sur le spectre de survol XPS du plomb électropoli après greffage puis polymérisation, (figure 73, (2)).

Les niveaux symétriques Pb 4f_{5/2} et Pb 4f_{7/2} sont chacun décomposés en deux pics et représentés à la figure 74 c. Les pics de plus basses énergies, soit 139,9 et 144,8 eV, sont associés à la liaison Pb-O (PbO) (139,2 eV [172]). Les contributions de plus hautes énergies, soit 141,3 et 146,1 eV, sont associées à la liaison Pb-S (PbSO₄), (140,3 eV [173]). Après polymérisation de PANI, les concentrations atomiques calculées pour chacune des

contributions Pb 4f_{5/2} et Pb 4f_{7/2} associées aux liaisons Pb-O (PbO) et Pb-S (PbSO₄). sont inférieures à 1%. Les pics relatifs aux liaisons Pb-O disparaissent quasiment après polymérisation (figure 74 g et c, l'intensité des pics diminué par 12). Ainsi nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

- le plomb est entièrement recouvert d'une fine couche de PbO après polissage électrochimique,
- le recouvrement du substrat par le polymère est quasi total après polymérisation avec une contribution relative aux liaisons Pb-O inférieure à 1% at. Ce pourcentage résiduel est lié aux formes oxydées du plomb détectées grâce à la porosité de la couche formée.

Le spectre haute résolution du niveau O 1s est composé de deux pics (figure 74 b). Le pic de plus basse énergie centré à 532,6 eV est associé à la liaison Pb-O (532,3 eV [173]). La concentration atomique de ce pic diminue de 30% à 5% suite à la polymérisation. Le pic de plus haute énergie centré à 533 eV est associé à la liaison C=O (532,6 [175]). La concentration atomique de ce pic augmente de 4 à 10% après polymérisation, (figure 74 f et b). Il a été observé une augmentation de la contribution à plus haute énergie du niveau O 1s et une diminution du pic à plus basse énergie en fonction de l'augmentation du recouvrement de la couche organique (du greffage vers la formation du polymère). Comme discuté au chapitre 4, au cours de la polymérisation de la polyaniline, des produits de la dégradation du polymère sont formés tels que la benzoquinone ou l'hydroquinone [151]. L'augmentation de la contribution à haute énergie du niveau O 1s est liée à une augmentation des produits de dégradation du PANI ce qui confirme un épaissement de la couche organique. La diminution de la contribution à basse énergie de l'orbitale O 1s est liée à une diminution de l'oxyde de plomb ce qui confirme que la couche oxydée est sous jacente à la couche polymérique.

Le signal du niveau N 1s est décomposé en deux pics centrés à 400,4 et à 401,3 eV pour des concentrations atomiques respectives de 1% et 5% (figure 74 d). Ces pics observés après polymérisation de PANI sont principalement associés à la liaison de l'amine secondaire –NH– (400,7 eV [174]).

Après polymérisation, le niveau C 1s est composé de trois contributions (figure 74 a). Le pic de plus haute intensité centré à une énergie de 285,6 eV [123] est associé aux liaisons caractéristiques des noyaux aromatiques : C-C, C=C et C-H. La concentration atomique de

ces liaisons augmente de 30 à 53% après polymérisation. Le second pic est centré à une énergie de liaison de 286,9 eV et est associé aux liaisons C-O et C-N (287,4 eV [174]). La concentration atomique associée à ces liaisons augmente de 4% à 24%. Le troisième pic pour une énergie de 289,3 eV correspond à la liaison C=O (288,9 eV [175]) avec une concentration atomique de 1%.

Divers paramètres obtenus à partir des spectres de la figure 74 sont résumés dans le tableau 12. Le faible écart entre les valeurs théoriques et expérimentales, après correction des énergies de liaison, ainsi que les faibles valeurs de largeurs de pics à mi-hauteur confirme une déconvolution correcte des spectres XPS.

Après polymérisation de PANI précédée d'un greffage électrochimique, la croissance du polymère de polyaniline est confirmée, par l'augmentation de la quantité de carbone (78% at.) et de la quantité en azote (6% at.). De plus la diminution de la proportion en plomb (1% at.) et en oxygène (15% at.) témoigne de l'épaississement de la couche polymérique ou d'un meilleur recouvrement de la surface du plomb par le polymère (tableau 12).

La méthode de greffage et polymérisation de polyaniline par voie électrochimique (méthode 3-2) est efficace pour obtenir une succession de couches homogènes monophasées contrairement à la couche mixte (organique/inorganique) qui a été observée au chapitre 4 (polymérisation sans greffage).

Après dépôt de PANI précédé d'un greffage chimique sur plomb brut (figure 75), la diminution des signaux relatifs au plomb (8% at., figure 75 b) et à l'oxygène (17% at., figure 75 c), ainsi que l'augmentation de la quantité de carbone (69% at., figure 75 a) et surtout l'apparition d'azote (4% at., figure 75 d) en surface, indiquent la présence d'une couche organique azoté recouvrant la surface du plomb partiellement passivée. La surface obtenue après greffage chimique suivi d'un dépôt de polyaniline est plus riche en oxyde et sulfate de plomb (figure 75 b, c et e) que la surface obtenue après greffage électrochimique sur plomb électropoli suivi d'un dépôt de polyaniline effectué dans les mêmes conditions. Le taux de passivation est supérieur lors d'un greffage par voie chimique (H_2SO_4) comparée à la méthode électrochimique de greffage avec des concentrations atomiques en Pb, O et S respectivement de 8, 17 et 3% obtenue après polymérisation de la polyaniline suite au greffage par voie chimique.

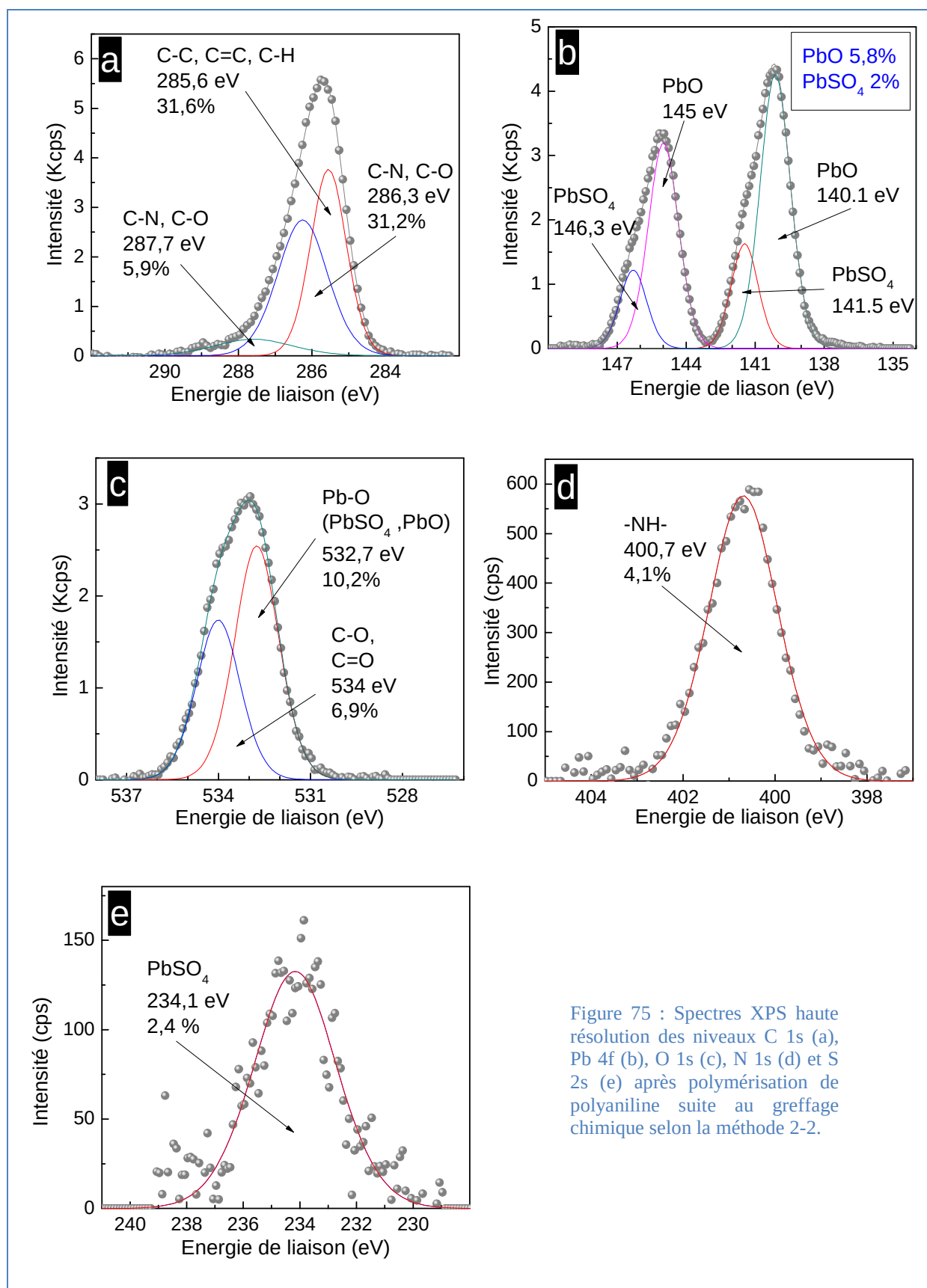


Figure 75 : Spectres XPS haute résolution des niveaux C 1s (a), Pb 4f (b), O 1s (c), N 1s (d) et S 2s (e) après polymérisation de polyaniline suite au greffage chimique selon la méthode 2-2.

5.2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse de spectroscopie d'infrarouge a été réalisée par réflexion sur une surface de plomb nu préparée par polissage électrochimique (figure 76, (1)), après greffage électrochimique à potentiel constant selon la méthode 3 (figure 76, (2)) et après polymérisation de la polyaniline en milieu acide sulfurique selon la méthode 3-2 (figure 76, (3)). Les tests ont été effectués sur plusieurs échantillons et sur plusieurs zones de chaque échantillon. Les bandes observées et leurs attributions sont répertoriées au tableau 13.

Expérimental (cm ⁻¹)	Théorique (cm ⁻¹)	Fonction	Réf.
834	822 - 810	CH benzenoïque	[151]
967	960	Acide H ₂ SO ₄ (vS(OH) ₂)	[151]
-	1185 - 1175	Vibration -CH (ip)	[151]
1208	1229 - 1214	Élongation entre C-N et C-C	[151]
1516	1524 - 1496	Élongation entre les C aromatiques des quinones	[130, 151, 204-206]
1619	1598	Élongation entre les C aromatiques des benzènes	[151, 204-206]
-	1705	Acide H ₂ SO ₄	[151]
3045	3057	Vibration C-H (op)	[131]
3350	3380	Élongation -NH	[151, 205]

Tableau 13: Résumé des données expérimentales comparées aux valeurs bibliographiques.

La figure 76 montre que le spectre infrarouge obtenu après greffage électrochimique est quasi identique à celui obtenu pour une surface de plomb électropoli non modifiée. Après polymérisation de la polyaniline dans l'acide sulfurique précédé d'un greffage électrochimique (méthode 3-2), le spectre infrarouge obtenu pour la surface modifiée montre une large bande caractéristique de l'élongation de la liaison C-N (1208 cm⁻¹) [151]. Les bandes caractéristiques des liaisons aromatiques et benzoïques peuvent elle aussi être observées respectivement à 1619 et 1516 cm⁻¹ [151].

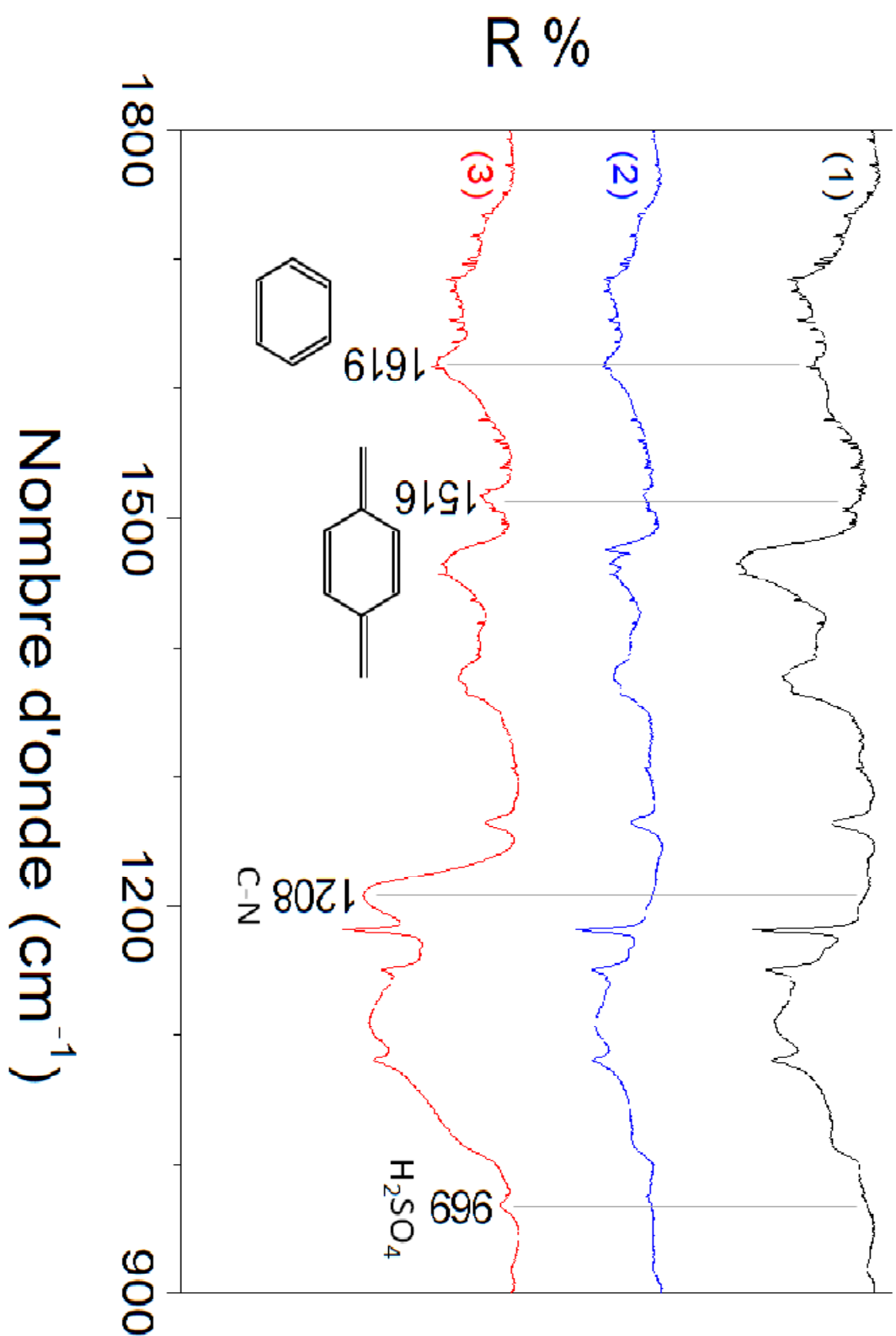


Figure 76: Spectre infrarouge obtenu par réflexion sur une surface de plomb préparée par polissage électrochimique avant toute modification (1), après greffage électrochimique (2), et après polymérisation de PANI (3) suivant la méthode 3-3.

5.3.3 Mesures de corrosion

5.3.3.1 Protocole expérimental et analyse des résultats

L'effet du greffage de groupements aminophényle sur les performances de protection contre la corrosion d'une surface de plomb brut, électropoli avec ou sans revêtement de polyaniline a été étudié dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M. L'étude a été réalisée sous flux d'azote afin de ne pas perturber la réaction cathodique de réduction des protons par la présence d'oxygène dissout en solution. Les courbes de polarisation ont été mesurées avant et après les tests de stabilité. Ces derniers ont été réalisés par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 10 mV/s, entre 0 et 1,6 V/E_{MMS} pour 500 cycles dans l'acide sulfurique 1,5 M afin de mesurer le comportement anticorrosion des électrodes.

Le protocole suivant a été suivi pour les mesures de corrosion. Après une stabilisation pour une heure en circuit ouvert, (E_{OC} est constant à ± 50 mV), un balayage linéaire en potentiel a été réalisé entre -200 et +200 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert à une vitesse de balayage de 10 mV/min. Les courbes de la densité de courant en fonction du potentiel sont données à la figure 77. Ensuite, les divers paramètres qui caractérisent la corrosion ont été déterminés à partir des courbes de polarisation. Ainsi, le potentiel (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (J_{corr}), les coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c), les valeurs de résistances de polarisation (R_p), l'efficacité protectrice (P_i), et la porosité des revêtements (P%) ont été obtenus.

5.3.3.2 Mesures de corrosion des électrodes fraîchement préparées

Dans cette section, les paramètres de corrosion notamment les valeurs de porosité et d'efficacité protectrice concernant les électrodes de plomb électropoli sont comparées avec celles obtenues pour une électrode de plomb brut alors que les électrodes de plomb électropoli modifiée à la suite d'un greffage (Pb-Ø-NH₂) et d'une polymérisation (Pb-Ø-NH-PANI) sont comparées à une électrode de plomb électropoli. Les résultats des mesures de corrosion du plomb avant et après polissage électrochimique ont déjà été détaillés au chapitre 4.

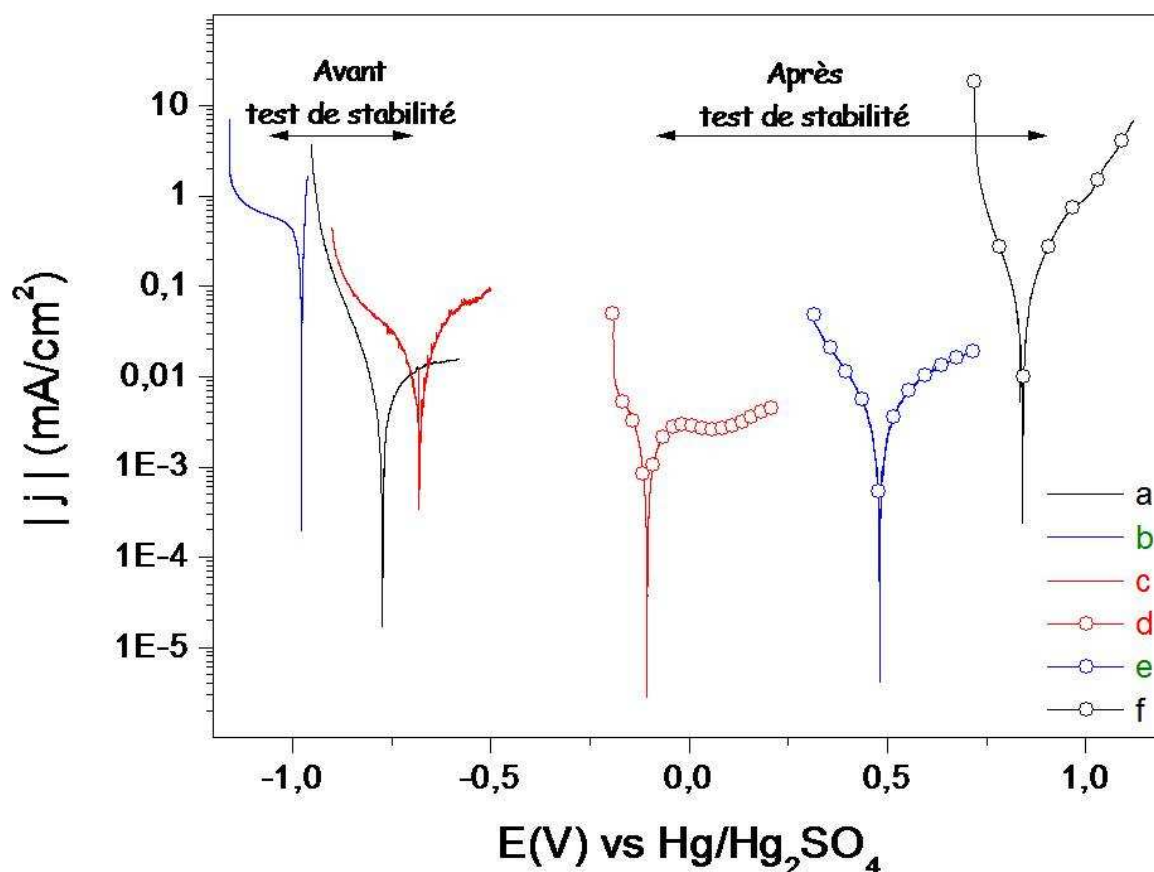


Figure 77: Courbe de polarisation obtenue pour une électrode plomb électropoli avant (a) et après cyclage (f), pour une électrode de plomb électropoli modifiée par greffage électrochimique avant (b) et après (e) cyclage et pour une électrode de plomb électropoli recouverte de polyaniline suite au greffage électrochimique avant (c) et après cyclage (d).

Plomb électropoli avant et après greffage – La figure 77 montre qu’après le greffage électrochimique sur plomb électropoli, les courbes de polarisation se déplacent vers des potentiels plus cathodiques et équivalents au plomb brut non préparé. Le tableau 14 montre que la valeur de la densité de courant de corrosion augmente nettement après greffage en comparaison au plomb électropoli et est même supérieure à celle de l’électrode de plomb brut. La modification par greffage conduit à une augmentation de la corrosion du métal en milieu acide sulfurique. Le greffage d’amine primaire à la surface du métal ne permet pas à lui seul de protéger le plomb contre la corrosion en milieu acide sulfurique.

Plomb électropoli versus Pb-Ø-NH₂-PANI – La figure 77 montre qu’après polymérisation précédé d’un greffage électrochimique sur plomb électropoli, les potentiels de corrosion se déplacent vers des potentiels plus anodiques. Ceci est en accord avec les résultats présentés au chapitre 4. En effet, le dépôt de polyaniline protège anodiquement le plomb métallique et le potentiel de l’électrode composite est maintenu dans le domaine de

passivation du plomb. Ce déplacement anodique du potentiel est accompagné par une diminution de la valeur de la densité de courant de corrosion en comparaison aux valeurs obtenues pour l'électrode greffée, $\text{Pb}-\text{O}-\text{NH}_2$. En comparaison aux valeurs du plomb électropoli, il y a peu de changement en termes de potentiel. Mais la densité de courant de corrosion augmente après modification (greffage + PANI) de l'électrode électropoli. Par contre, la polymérisation de polyaniline semble avoir une influence sur la cinétique des réactions d'oxydation du plomb et de réduction des protons. En effet l'augmentation des valeurs des pentes des droites de Tafel anodique et cathodique traduit une diminution des vitesses de réactions associées aux réactions anodique et cathodiques.

Potentiel de corrosion (E_{corr}) – Le tableau 14 montre que les valeurs des potentiels de corrosion d'une électrode de plomb brut (-991 mV) et après greffage (-976 mV) sont voisines. Le plomb électropoli a un potentiel de corrosion plus anodique à cause de la formation d'oxyde de plomb lors de l'étape de polissage (voir chapitre 4). Les surfaces obtenues après polymérisation de polyaniline à la suite ou non d'un greffage sont caractérisées par un potentiel de corrosion situé dans le domaine de passivation du plomb en milieu acide sulfurique soit respectivement -687 et -700 mV. Ceci est lié à la croissance simultanée des produits de corrosion insolubles du plomb (couche de passivation) et de la polyaniline (voir chapitre 4).

Densité de courant de corrosion (j_{corr}) – Le tableau 14 montre une nette diminution des valeurs de densité de courant de corrosion lorsqu'il se forme des produits de corrosion à la surface de l'électrode, c'est-à-dire dans le cas des électrodes obtenues par polissage électrochimique ($6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ou après polymérisation (18 et $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ces produits de corrosion sont respectivement liés à la formation d'oxyde de plomb et à la croissance simultanée de la couche de passivation. La nature conductrice des groupements aminophényle en milieu acide ne fait qu'accroître la corrosion du plomb métallique ($539 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

	E_{corr} (mV/E _{MMS})	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/décade)	$ \beta_c $ (mV/décade)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	P (%)	P _i (%)
Pb _{brut}	-991 ^{±10}	118 ^{±50}	33 ^{±10}	214 ^{±50}	158 ^{±100}	-	-
Pb _{électropoli}	-770 ^{±10}	6 ^{±1}	152 ^{±50}	133 ^{±50}	4840 ^{±300}	5 ^{±1}	95
Pb-Ø-NH ₂	-976 ^{±100}	539 ^{±50}	23 ^{±1}	571 ^{±10}	18 ^{±5}	< 0	< 0
Pb-Ø-NH-PANI	-687 ^{±5}	18 ^{±1}	256 ^{±50}	261 ^{±5}	3073 ^{±300}	43 ^{±1}	< 0
Pb-PANI ²⁷	-700 ^{±50}	3 ^{±1}	252 ^{±100}	132 ^{±50}	12965 ^{±9×10³}	21 ^{±10}	50

Tableau 14²⁸: Résultats des courbes de polarisation avant cyclage. Pour des échantillons : sans aucune modification (Pb_{brut}), après polissage électrochimique (Pb_{électropoli}), après greffage sur plomb électropoli (schéma 1, méthode 3, Pb-Ø-NH₂), après polymérisation de polyaniline sur des électrodes de plomb électropoli préalablement modifié par greffage électrochimique (schéma 1, méthode 3, Pb-Ø-NH-PANI) ou non (schéma 1, méthode 1, Pb-PANI) par greffage.

Cinétique d'oxydation du plomb (β_a) – Les coefficients de Tafel anodique sont donnés au tableau 14. Ceux ci indiquent que l'oxydation du plomb en milieu acide sulfurique est rapide pour une surface sans aucune modification (33 mV/décade) au même titre qu'une surface de plomb électropoli modifiée par greffage électrochimique (23 mV/décade). Par contre, l'oxydation du plomb est moins rapide pour une surface de plomb préparé par polissage électrochimique à cause de son état oxydée (152 mV/décade). Cette oxydation est encore plus lente et équivalente pour les 2 séries d'échantillons obtenues après polymérisation sans (252 mV/décade) ou avec (256 mV/décade) une étape préliminaire de greffage électrochimique, c'est-à-dire pour Pb-Ø-NH-PANI et Pb-PANI.

Cinétique de réduction des protons (β_c) – Le tableau 14 montre que plus les valeurs des densités de courant de corrosion sont faibles, plus les résistances de polarisation et les coefficients de Tafel anodique sont grands alors plus les valeurs des coefficients de Tafel cathodique sont faibles. Après modification de l'électrode de plomb brut, les valeurs des coefficients de Tafel cathodique sont équivalentes voir inférieures aux valeurs déterminées avant modification ce qui implique une augmentation de la vitesse de réduction des protons. Cette valeur est inférieure à 200 mV/décade sauf pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI. En

²⁷ L'électrode Pb-PANI correspond à un dépôt réalisé par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage 50 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M contenant 0,5 M d'aniline.

²⁸ Seulement 2 à 3 électrodes ont été utilisées pour la détermination des résultats de corrosion pour les électrodes modifiées par greffage avec ou sans PANI. Pour toutes les autres électrodes une population de 2 à 7 échantillons a été utilisée. Les valeurs moyennes de ces population sont représentées ainsi les écarts types arrondis en exposant des valeurs moyennes.

revanche dans le cas d'une électrode de plomb électropoli et modifiée par greffage électrochimique, une nette augmentation de valeur de la pente de Tafel est mesurée (571 mV/décade) ce qui traduit une diminution de la vitesse de réduction des protons. Cette dernière observation est similaire à ce qui a été vu précédemment au chapitre 3 lorsque l'aniline est utilisée comme inhibiteur de corrosion

Résistance de polarisation (R_p) - La valeur de la résistance de polarisation de l'électrode de plomb électropoli après greffage diminue de 4840 à 18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (tableau 14). Cette électrode est très conductrice en milieu acide et montre un comportement métallique. Les valeurs obtenues pour les électrodes modifiées par greffage (4840 et 3073 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) sont inférieures à celle d'une électrode Pb-PANI (12965 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) ce qui indique que les électrodes modifiées par greffage sont plus conductrices que l'électrode Pb-PANI.

Porosité (P) et protection inhibitrice de corrosion (P_i) – Les valeurs de P et P_i sont répertoriées au tableau 4. Étant donné les valeurs importantes de densité de corrosion mesurée pour les électrodes de plomb électropoli après greffage, il n'est pas possible de calculer les valeurs de porosité et d'efficacité protectrice. En effet, les équations²⁹ 34 et 38 ne sont applicables que lorsque la valeur de la densité de courant de corrosion associée aux courbes de polarisation du substrat est supérieure à celle de la densité de corrosion du substrat protégé. Les valeurs de porosité obtenues pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI indique que la couche obtenue après polymérisation est très poreuse (43%) et peu efficace ($J_{\text{corr}}^{\text{Pb-Ø-NH-PANI}} > J_{\text{corr}}^{\text{Pb électropoli}}$) pour la protection de l'électrode en milieu acide sulfurique.

Pb-PANI versus Pb-Ø-NH₂-PANI, (tableau 14) – Les résultats obtenus au chapitre 4 pour une électrode de plomb modifiée par électropolymérisation de polyaniline sans étape préliminaire de greffage sont comparés à ceux obtenus après greffage. Seules les valeurs obtenues après électropolymérisation de PANI réalisée par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV/s sont comparées, étant donné que cette vitesse de balayage est la seule à avoir été utilisée pour ce chapitre 5. De manière générale les paramètres de corrosion évoluent de façon similaire avec un déplacement anodique du potentiel de corrosion, une diminution du coefficient de Tafel cathodique, une augmentation du coefficient de Tafel anodique et de la résistance de polarisation. Cependant, l'efficacité protectrice de

²⁹ Les équations 27 et 30 sont les équations du calcul de la porosité et la protection inhibitrice présenté au chapitre 2.

l'électrode greffée (Pb-Ø-NH-PANI) est moindre que celle de l'électrode Pb-PANI. Ceci est démontré par une valeur de densité de courant de corrosion pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI plus élevée que l'électrode Pb-PANI mais qui est équivalente à celle du plomb électropoli. La porosité de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est plus importante que celle de l'électrode Pb-PANI et sa résistance de polarisation est plus faible. Ces observations suggèrent que l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est plus conductrice que l'électrode Pb-PANI. C'est-à-dire que la couche de passivation formée lors de l'étape de polymérisation de la polyaniline est moins dense ou moins épaisse dans le cas de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI. L'augmentation du coefficient de Tafel anodique pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI comparé au plomb nu traduit une diminution de la vitesse de corrosion du métal. Une faible valeur de la densité de courant de corrosion, comparable à celles des échantillons de plomb électropoli ou Pb-PANI, indique tout de même une tenue en corrosion convenable du système en milieu acide sulfurique.

5.3.3.3 Stabilité en cyclage

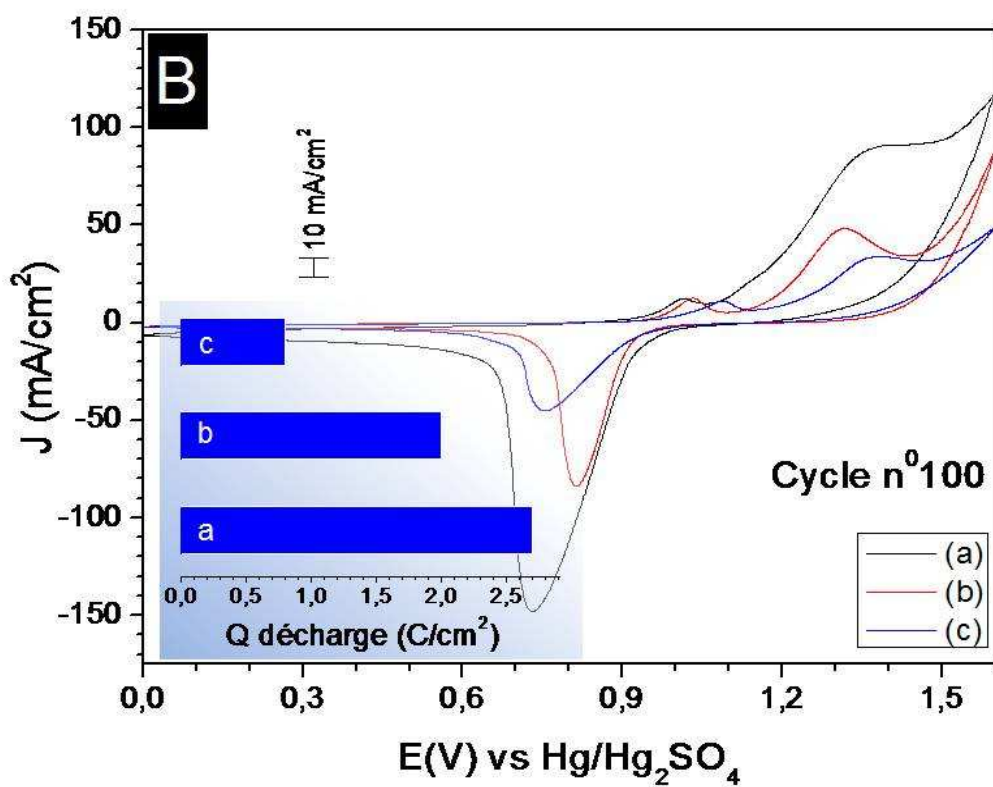
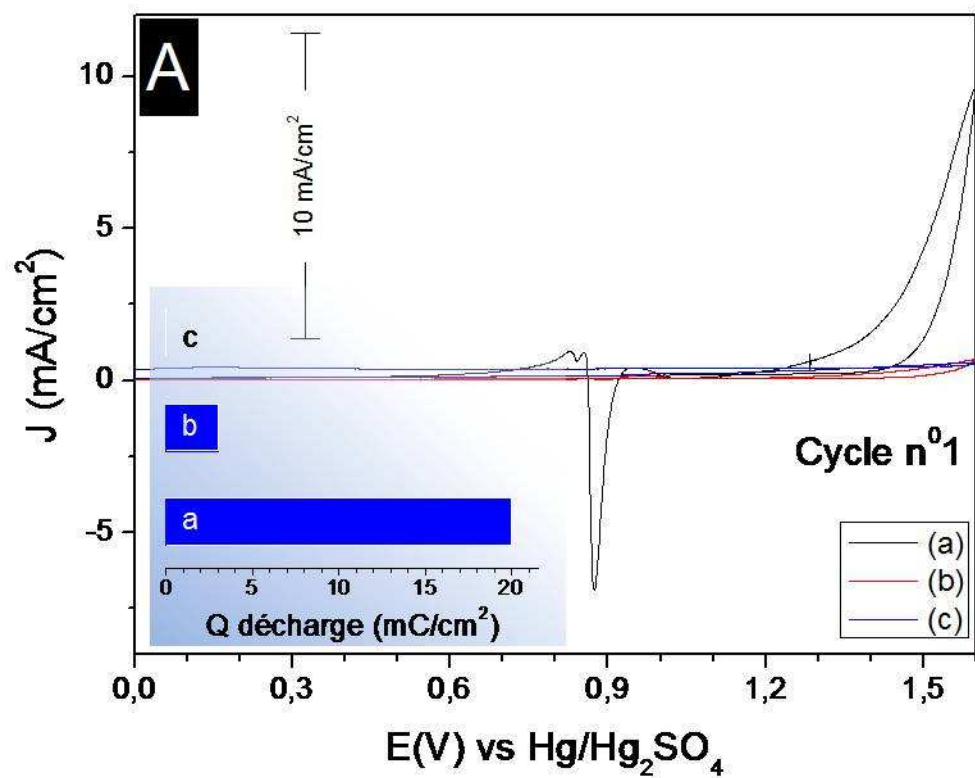
Des tests de cyclage longue durée ont été réalisés dans le but d'étudier l'effet du greffage de groupements aminophényle avant la déposition électrochimique de PANI sur la stabilité en corrosion du revêtement déposé sur plomb. Ces tests ont été réalisés par voltampérométrie cyclique entre 0 et 1,6 V/E_{MMS} pour 500 cycles avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M. Le balayage a été stoppé à 0 V/E_{MMS}.

Pour chaque électrode, de part et d'autre du potentiel d'équilibre du couple redox PbO₂/PbSO₄ ($E \approx 0,9$ V/E_{MMS}) un courant cathodique dû à la réduction de PbO₂ en PbSO₄ a été enregistré ainsi qu'un courant anodique correspondant à l'oxydation de PbSO₄ en PbO₂ et à l'oxydation de l'électrolyte. L'aire délimitée par l'axe des abscisses et le pic de réduction du PbO₂ en PbSO₄ correspond à la quantité de charge impliquée dans la réaction de réduction du PbO₂ qui est proportionnelle à la quantité de matériau impliqué dans cette réaction. Cette quantité de charge est calculée à chaque cycle et est représentée sous forme d'histogramme sur les figures 78 A à 78 C.

La figure 78 A montre au premier cycle, un courant d'oxydation débutant vers 1,2 V et augmentant continuellement jusqu'à 1,6 V et un pic de réduction à 0,9 V pour l'électrode de plomb électropoli avant toute modification. L'oxydation correspond à la fois à l'oxydation du PbSO₄ en PbO₂ et au dégagement d'O₂ à la surface de l'électrode. Le pic de courant négatif correspond à la réduction du PbO₂, formé lors du premier balayage anodique, en PbSO₄. Les

courants positifs observés de part et d'autre du pic de réduction du PbO_2 en PbSO_4 correspondent à l'oxydation du plomb en PbSO_4 . En effet lors de la réduction du PbO_2 en PbSO_4 une partie de la surface de plomb est mise à nue et s'oxyde immédiatement en PbSO_4 . Ainsi il est possible d'observer un pic d'oxydation juste après la réduction du PbO_2 en PbSO_4 lors du balayage cathodique. Il est aussi possible d'observer 2 pics d'oxydation de part et d'autre du pic de la réduction du PbO_2 en PbSO_4 dépendamment de la concentration en acide sulfurique [67].

En revanche les courants restent quasi nuls pour les électrodes $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH}_2$ et $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH-PANI}$. Ceci traduit l'effet anticorrosif des revêtements, c'est-à-dire qu'aux potentiels considérés, les réactions électrochimiques d'oxydation du plomb sont négligeables (figure 78). À l'issue du premier cycle (figure 78 A), la quantité de charge calculée pour une électrode de plomb nu préparée par polissage électrochimique est de 20 mC/cm^2 . Celles d'une électrode de $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH}_2$ est de 3 mC/cm^2 . Alors que la charge pour une électrode de $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH-PANI}$ est quasi nulle (figure 78 A). La figure 78 B montre que pour le 100^{ème} cycle des courants d'oxydation et de réduction sont observés pour chacune des électrodes. Les courants observés pour l'électrode plomb nu sont supérieurs à ceux de l'électrode $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH}_2$ qui sont eux-mêmes supérieurs à ceux de l'électrode de $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH-PANI}$. La vague d'oxydation montre un pic de courant lié à l'oxydation du PbSO_4 en PbO_2 entre 1,2 et 1,5 V et le dégagement d' O_2 à partir de 1,5 V sont observés pour chacune des électrodes. Le pic de courant lié à la réduction du PbO_2 en PbSO_4 est observé à 0,75 V pour l'électrode de plomb nu comme pour l'électrode $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH-PANI}$ alors qu'il est observé à 0,8 V pour l'électrode $\text{Pb-}\emptyset\text{-NH}_2$. Lors des cycles subséquents, les courants de réduction enregistrés sont de plus en plus intenses pour les 3 électrodes jusqu'à atteindre une valeur maximale.



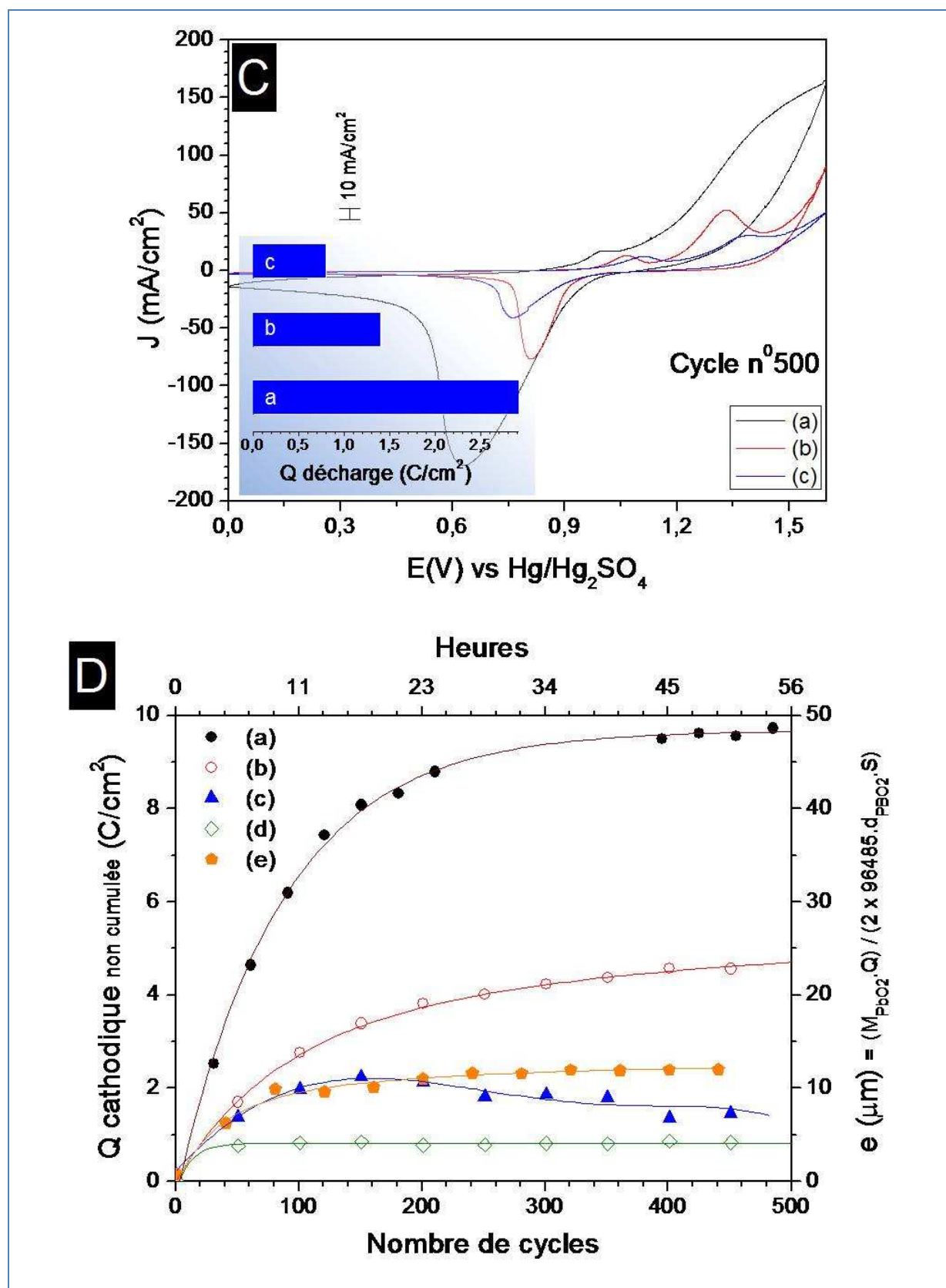


Figure 78: Voltampérométrie cyclique # 1 (A), 100 (B) et 500 (C) pour une électrode de plomb électropoli avant modification (a), modifiée par greffage (b) et modifiée par polymérisation suite au greffage (c). La décharge correspondant à la réaction de PbO_2 en $PbSO_4$ est représentée en D, pour la moyenne des essais réalisés sur plomb brut (d), électropoli (a), $Pb-O-NH_2$ (b) et $Pb-O-NH-PANI$ (c). Le protocole de cyclage est défini à la section 5.3.3.1.

Greffage et polymérisation de polyaniline sur plomb.

La figure 78 C montre que lors du 500^{ème} cycle les courants d'oxydation et de réduction des électrodes ainsi que les potentiels des pics associés à ces réactions n'ont pas évolués pour les électrodes Pb-Ø-NH₂ et Pb-Ø-NH-PANI. En revanche les courants observés pour l'électrode plomb nu ont augmentés et le pic de courant lié à la réduction du PbO₂ en PbSO₄ est observé à 0,6 V. De la même manière que le pic de réduction s'est déplacé vers un potentiel plus cathodique le pic de l'oxydation du PbSO₄ en PbO₂ s'est déplacé vers un potentiel plus anodique et est maintenant confondu avec le dégagement d'oxygène (figure 15 C). À l'issue du 500^{ème} cycle (figure 78 C), la quantité de charge calculée pour une électrode de plomb nu préparée par polissage électrochimique est de 4,7 C/cm². Celles d'une électrode de Pb-Ø-NH₂ et d'une électrode de Pb-Ø-NH-PANI sont respectivement de 1,7 et 2,5 C/cm². Ces résultats illustrent l'efficacité du revêtement de polyaniline en effectuant une étape intermédiaire de greffage électrochimique.

La figure 78 D représente l'évolution de cette quantité de charge associée à la réduction du PbO₂ en PbSO₄. Le pic de réduction du PbO₂ en PbSO₄ est pris comme référence pour chacune des électrodes car il est plus difficile de connaître exactement la quantité de PbSO₄ oxydée en PbO₂ à cause de la proximité de la réaction d'oxydation de l'électrolyte en oxygène. Les résultats indiquent que la quantité de matière concernée par les phénomènes électrochimiques de réduction augmente avec le nombre de cycle. Elle augmente rapidement avant les 200 premiers cycles et très rapidement pour les 50 premiers cycles. Après 200 cycles, la valeur de la décharge se stabilise et tend vers une valeur limite. La diminution de la profondeur de corrosion est certainement liée à la nature de la couche de passivation formée au cours du cyclage et dépend des propriétés de conductivité électrique (compacité, nature chimique) et ionique (porosité), figure 78 D.

Les valeurs de quantité de charge associées aux réactions électrochimiques à la surface de l'électrode et obtenues via les méthodes utilisées dans ce chapitre 5 sont inférieures à celles obtenues au chapitre 4 par la méthode d'électrodéposition de la polyaniline (tableau 15).

	Plomb brut	Plomb électropoli	Pb-Ø-NH ₂	Pb-Ø-NH-PANI	Pb-PANI
Q (C/cm ²)	9,9	4,7	1,7	0,8	2,5
%	100	47	17	8	25

Tableau 15 : Quantité de charge associée à la réduction du PbO₂ en PbSO₄ au 500^{ème} cycle.

Contrairement à ce qu'il a pu être observé au chapitre 4 (figure 78), le décalage des réactions anodique et cathodique en fonction du nombre de cycle est très faible pour les électrodes modifiées de types Pb-Ø-NH₂ ou Pb-Ø-NH-PANI (figure 78 A à C). En effet au chapitre 4, les voltampérogrammes cycliques de la figure 55 du chapitre 4 (§4.3.3.2) montrent, au 500^{ème} cycle, un pic de réduction du PbO₂ en PbSO₄ à 400 mV/E_{MMS} alors que les voltampérogrammes de la figure 78 C montrent des pics de réduction du PbO₂ en PbSO₄ à 760 et à 810 mV/E_{MMS} respectivement pour les électrodes Pb-Ø-NH₂ et Pb-Ø-NH-PANI. Les réactions redox à la surface de l'électrode semblent ne pas être retardées contrairement à ce qui a pu être observé au chapitre 4 pour l'électropolymérisation de PANI sur plomb sans étape de greffage préliminaire. La couche de passivation formée après cyclage possède un caractère plus conducteur comparée aux couches de passivation obtenues au chapitre 4.

L'épaisseur atteinte par les phénomènes de corrosion est estimée à partir de la charge de réduction du PbO₂ en PbSO₄, (figure 78 D) et est calculée selon l'équation 41. Une version plus détaillée de l'évolution de la décharge en fonction du nombre de cycle pour chaque population d'échantillons est présenté en annexe 2. Suite à ce test de voltampérométrie cyclique, l'épaisseur concernée par les phénomènes de réaction d'oxydoréduction d'une électrode de plomb électropoli sans modification augmente avec le nombre de cycles et sa valeur atteint 25 µm au 500^{ème} cycle. Par contre, dans le cas des électrodes modifiées, une valeur maximale de l'épaisseur de la couche de passivation est atteinte dès le 100^{ème} cycle puis reste stable jusqu'à la fin du test. Concernant l'électrode Pb-Ø-NH-PANI, la valeur maximale atteinte dès le 50^{ième} cycle est estimée à 5 µm et est 3 fois moindre que celle estimée pour l'électrode modifiée par polymérisation de la polyaniline détaillée au chapitre 4, (figure 56).

5.3.3.4 Mesures de corrosion des électrodes après cyclage

Afin d'examiner le comportement en corrosion du plomb électropoli avec ou sans modification de surface, les courbes de polarisation sont tracées après le test de cyclage longue durée et les valeurs des paramètres de corrosion sont calculées selon le protocole de la section 5.3.3.1 et résumés dans le tableau 16. Les courbes de polarisation caractéristiques de chaque série d'électrodes présentées au chapitre 5 sont représentées à la figure 77.

Plomb nu versus plomb avec revêtement - Les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes plomb préparée ou non par polissage électrochimique sont similaires après cyclage. Cependant les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes avec un revêtement (PANI avec ou sans greffage) se déplacent à des potentiels moins positifs et atteignent des densités de courant de corrosion moins élevées (figure 77).

Potentiel de corrosion (E_{corr}) - Les valeurs des potentiels de corrosion répertoriées au tableau 16 et associées aux électrodes de plomb non modifiées se déplacent du domaine de corrosion PbSO_4/Pb vers le domaine de corrosion $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, soit 840 et 755 mV/ E_{MMS} respectivement pour les électrodes de plomb préparées ou non par polissage électrochimique. En revanche, les valeurs des potentiels de corrosion obtenues pour les électrodes modifiées se situent dans le domaine de passivation du plomb en milieu acide sulfurique, soit -247, -4 et 602 mV/ E_{MMS} respectivement pour les électrodes de $\text{Pb}-\text{Ø}-\text{NH}_2$, $\text{Pb}-\text{Ø}-\text{NH}-\text{PANI}$ et $\text{Pb}-\text{PANI}$. Le revêtement de polyaniline assure le maintien de l'électrode de plomb dans son domaine de passivation.

Densité de courant de corrosion (j_{corr}) – Les densités de courant de corrosion du plomb nu préparé ou non par polissage électrochimique sont similaires soit respectivement 85 et 67 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (tableau 16). Les valeurs obtenues pour les électrodes avec revêtement sont plus faibles avec des valeurs inférieures ou égales à 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

	E_{corr} (mV/E _{MMS})	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/décade)	$ \beta_c $ (mV/décade)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	P (%)	P _i (%)
Pb _{brut}	755	67	101	169	410	> 100	43
Pb _{électropoli}	840	85	131	90	273	> 100	28
Pb-Ø-NH ₂	-247 ^{±500}	4 ^{±1}	192 ^{±10}	143 ^{±10}	8759 ^{±2E3}	8 ^{±1}	26
Pb-Ø-NH-PANI	-4 ^{±500}	5 ^{±1}	251 ^{±100}	140 ^{±10}	16549 ^{±9E3}	9 ^{±5}	20
Pb-PANI ³⁰	602 ^{±100}	4 ^{±1}	198 ^{±100}	177 ^{±20}	9123 ^{±6E3}	15 ^{±10}	33

Tableau 16³¹ : Résultats des courbes de polarisation après cyclage pour des échantillons : sans aucune modification (Pb_{brut}), après polissage électrochimique (Pb_{électropoli}), après greffage sur plomb électropoli (méthode 3, Pb-Ø-NH₂) et après recouvrement de polyaniline sur des électrodes de plomb électropoli préalablement modifié par greffage (méthode 3, Pb-Ø-NH-PANI).

Cinétique d'oxydation du plomb (β_a) – Le tableau 16 indique que les plus grandes valeurs de coefficient anodique de Tafel ont été enregistrées pour les électrodes modifiées de type Pb-Ø-NH₂ (192 mV/décade), Pb-Ø-NH-PANI (251 mV/décade) et Pb-PANI (198 mV/décade). Ces résultats traduisent une diminution du taux d'oxydation du plomb en sulfate de plomb pour les électrodes obtenues après modification. Ce taux est d'autant plus faible pour les électrodes obtenues après polymérisation de la polyaniline suite au greffage.

Cinétique d'oxydation du plomb (β_c) – Les valeurs des coefficients de Tafel cathodiques sont similaires pour toutes les séries d'électrodes testées (tableau 16), sauf pour l'électrode de plomb électropoli dont la valeur du coefficient de Tafel cathodique est plus faible. Ceci indique que la cinétique de réduction des protons à la surface de cette électrode est plus rapide comparée aux autres spécimens.

Résistance de polarisation (R_p) – Les résistances de polarisation des électrodes sans modifications (410 et 273 $\Omega.\text{cm}^2$, tableau 16) sont similaires à celle de l'électrode de plomb brut avant cyclage (158 $\Omega.\text{cm}^2$, tableau 14). Comparé à la valeur obtenue avant cyclage pour le plomb électropoli (4840 $\Omega.\text{cm}^2$, tableau 14) celle obtenue après cyclage pour la même électrode (273 $\Omega.\text{cm}^2$) suggère que la couche de PbO formée lors du polissage électrochimique est détruite lors du cyclage et que le métal est à nu. Les résistances de

³⁰ L'électrode Pb-PANI correspond à un dépôt réalisé par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage 50 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M contenant 0,5 M d'aniline.

³¹ Seulement 2 à 3 électrodes ont été utilisées pour la détermination des résultats de corrosion pour les électrodes modifiées par greffage avec ou sans PANI. Pour toutes les autres électrodes une population de 2 à 7 échantillons a été utilisée. Les valeurs moyennes de ces populations sont représentées ainsi les écarts types en exposant des valeurs moyennes.

polarisation des électrodes avec revêtement sont élevées en particulier pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI ($16549 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) comparés aux électrodes Pb-Ø-NH₂ ($8759 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) et Pb-PANI ($9123 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) probablement parce que l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est moins conductrice que les deux autres.

Porosité (P) et protection inhibitrice de corrosion (P_i) – Les valeurs d'efficacités protectrices des électrodes avec un revêtement sont comprises entre 20 et 33% (tableau 16). La valeur de la porosité, calculée selon l'équation 25, pour les électrodes nues est erronée car supérieure à 100%. Physiquement cela signifie que la surface anodique (siège d'oxydation) est plus grande que la surface cathodique. De plus, la formation d'un résidu en solution a été observée après le test en stabilité des électrodes nues. Ce résidu est lié à la corrosion du matériau au cours du cyclage. Alors qu'aucun résidu en solution n'a été observé pour les électrodes avec revêtement. Ces observations sont assez caractéristiques du vieillissement électrochimique des collecteurs de plomb en milieu acide dans une batterie. En revanche, les électrodes modifiées atteignent des pourcentages de porosité faibles compris entre 8 et 15 %. Ces valeurs de porosité sont d'autant plus faibles pour les électrodes modifiés par greffage soit 8 et 9% respectivement pour les électrodes Pb-Ø-NH₂ et Pb-Ø-NH-PANI. Ces valeurs montrent que la couche de passivation est plus dense pour ces électrodes.

5.4 Discussion

Dans ce chapitre 5, les greffages chimique et électrochimique de groupements aminophényle à la surface du plomb ont été étudiés. La majeure partie des travaux a été dédiée à l'optimisation des dépôts par la préparation de la surface du plomb modifiée par greffage dans le but de favoriser la polymérisation du polymère de polyaniline au détriment de la passivation du métal en milieu acide sulfurique. La technique de greffage à partir d'un sel de diazonium a été utilisée dans le but d'obtenir des couches monophasées de nature organique en surface. Le revêtement obtenu a été caractérisé par MEB, XPS et FTIR et ses performances en corrosion ont été évaluées à partir des courbes de polarisation avant et après cyclage dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M.

Les résultats des tests en corrosion pour les électrodes préparées selon la méthode 3-2 sont reproductibles en termes de performances anticorrosives ce qui ne fut pas le cas pour les méthodes 2 et 3-1. Ainsi, seule l'étude détaillée de la méthode 3-2 est présentée aux sections 5.3.2 et 5.3.3.

Greffage - Afin d'améliorer la reproductibilité des dépôts, des études d'optimisation pour le **greffage électrochimique** sont nécessaires afin d'obtenir une couche homogène de fonctions amine primaire à la surface du plomb et d'éviter la formation d'agrégats de molécules greffées entourées de zones métalliques découvertes. Le **greffage chimique** par immersion en milieu aqueux ne permet pas de prévenir de la corrosion du matériau. Lors de l'immersion du plomb dans une solution d'acide sulfurique 1 M, le métal s'oxyde et se passive en même temps que le greffage s'effectue. En revanche, d'autres solutions de greffage ne conduisant pas à la formation de produits insolubles de corrosion sont envisageables. L'utilisation d'un acide conduisant à la formation de produits de corrosion solubles (ex : avec HCl ou avec l'acide méthanesulfonique), et entraînant la dissolution partielle de la surface de plomb pourrait être envisagée.

Des tests ont été réalisés en solution aqueuse de HCl. Deux types de greffage chimique ont été effectués en n'utilisant **aucun agent réducteur supplémentaire** tel que la poudre de fer. En effet, le plomb est suffisamment réducteur pour permettre une réduction chimique et spontanée du cation diazonium, comme c'est le cas aussi pour le carbone [194] ou le cuivre [180]. Typiquement, les 2 procédures de modification étaient effectuées soit à température ambiante soit à température contrôlée (35°C) pour une durée d'immersion du plomb de 4

heures dans la solution de greffage. À température contrôlée, le plomb est tout d'abord immergé à température ambiante pendant une heure et demie puis la solution est portée à 35°C pendant 2 heures et demie (soit un total de 4 heures). Les essais de polymérisation suite à ce greffage chimique n'ont pas conduit à l'observation caractéristique de la croissance du film de PANI par voltammétrie cyclique. Ces tests n'ont pas été poursuivis.

Le greffage en milieu organique est bien entendu envisageable au détriment d'une hypothétique application industrielle à partir d'un mélange de para-phénylènediamine et de tert-butyl nitrite dans une solution non corrosive d'acétonitrile. Le greffage chimique en solution organique devrait permettre la fonctionalisation de la surface sans provoquer l'oxydation du métal.

Polymérisation de PANI - Il est important de noter que peu d'essais de corrosion ont été réalisés pour ce chapitre 5 sur le greffage en comparaison du chapitre 4 concernant la polymérisation de la polyaniline. En effet au le chapitre 4, l'électrodéposition de polyaniline a été réalisée soit à courant constant soit à potentiel constant ou encore par voltampérométrie cyclique et ce à plusieurs vitesses de balayage (la totalité des travaux ne sont pas présentés dans ce manuscrit). Dans ce chapitre 5, une seule méthode de polymérisation de polyaniline a été utilisée. Les dépôts de polyaniline ont été réalisés après 50 cycles par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M avec une concentration en monomère d'aniline de 0,5 M. Le premier cycle débute au potentiel de circuit ouvert et atteint 0,6V/E_{MMS} (figure 69). Les cycles suivants sont compris entre -0,8 et 0,6V/E_{MMS} (figure 70). Des études supplémentaires en mode galvanostatique (courant imposé constant) sont envisageables pour paramétrer des méthodes davantage adaptées à l'industrie. Le second paramètre qui puisse être modifié est la vitesse de déposition de la PANI en voltampérométrie cyclique. Ainsi, en variant la vitesse de balayage, il pourrait être possible de diminuer la porosité du film et d'améliorer ainsi l'efficacité anticorrosive de la polyaniline, vis-à-vis du plomb, en milieu acide sulfurique. Évidemment pour ce type de préparation (greffage et polymérisation), il existe de nombreux paramètres possibles à modifier afin d'optimiser une telle électrode composite.

Mesures de corrosion – Les premiers tests réalisés avec les électrodes modifiées par greffage électrochimique montrent une plus faible diminution de la densité de courant de corrosion, soit 539 et 18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement pour les électrodes Pb-Ø-NH₂ et Pb-Ø-NH-PANI comparé à l'électrode Pb-PANI (3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cependant après le test de stabilité les

densités de courant de corrosion sont semblables ($5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Avant cyclage, dans le cas de l'électrode Pb-PANI la surface consiste en un mélange de produits organiques et inorganiques (chapitre 4) alors que la surface de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est essentiellement de nature organique (§ 5.3.2.1) avec une porosité importante (42%). Au cours du cyclage, le rôle de polyaniline est de régénérer la couche de passivation afin de maintenir la protection anticorrosive du métal [105, 106], ce qui implique une réorganisation progressive de la surface au cours du cyclage. Ces observations suggèrent que la nature chimique des surfaces obtenues avec ou sans étape de greffage est différente avant cyclage mais après cyclage la nature de couche de passivation formée semble similaire.

Les tests de corrosion indiquent que les électrodes préparées avec une étape de greffage électrochimique Pb-Ø-NH₂ ($18 \Omega.\text{cm}^2$) et Pb-Ø-NH-PANI ($3073 \Omega.\text{cm}^2$) sont plus conductrices en comparaison de l'électrode Pb-PANI ($12965 \Omega.\text{cm}^2$). En revanche, les mesures effectuées après les tests de stabilités indiquent que les électrodes Pb-Ø-NH₂ ($8759 \Omega.\text{cm}^2$) et Pb-PANI ($9123 \Omega.\text{cm}^2$) sont plus conductrices en comparaison de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI ($16549 \Omega.\text{cm}^2$). La couche protectrice formée au cours du cyclage de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est soit plus dense soit plus épaisse que celle des deux autres types d'électrode. La porosité de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est de 9% contre 15% pour Pb-PANI (tableau 6). L'épaisseur atteinte par les phénomènes électrochimiques est estimée, à partir des quantités de charge (l'équation 35), à $4 \mu\text{m}$ ($0.8 \text{ C}/\text{cm}^2$, tableau 5) pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI contre $12,5 \mu\text{m}$ ($2,5 \text{ C}/\text{cm}^2$, tableau 5) pour l'électrode Pb-PANI. Le calcul de la porosité et l'intégration des charges de la réduction de PbO₂ en PbSO₄ montrent que la couche protectrice de l'électrode Pb-Ø-NH-PANI est plus dense mais moins épaisse que celle de l'électrode Pb-PANI.

5.5 Conclusion

En résumé, la nature chimique de l'électrode **Pb-PANI** et ses performances anticorrosives **évoluent peu** avant et après cyclage alors que ce n'est pas le cas pour les électrodes modifiées par greffage. Cependant la quantité de matière qui est proportionnelle à la quantité de charge (tableau 15), et qui intervient dans les réactions électrochimiques au cours du cyclage, est jusqu'à trois fois plus importante comparée aux électrodes modifiées par greffage.

Grâce à sa **faible résistance** (meilleure conductivité) et à sa **faible densité de courant de corrosion après le test de stabilité**, l'électrode **Pb-Ø-NH₂** semble convenir pour l'utilisation d'un collecteur de courant pour les batteries de types plomb-acide ou PbC®. Il reste à déterminer si la forte densité de courant de corrosion observée pour l'électrode Pb-Ø-NH₂ fraîchement préparée est problématique pour une électrode complète de batterie au niveau de l'interface collecteur/matériau actif (PbO₂).

L'électrode **Pb-Ø-NH-PANI** utilisée comme collecteur de courant dans les accumulateurs au plomb est un bon compromis grâce à sa **faible densité de courant de corrosion avant et après cyclage** et grâce à la plus **faible quantité de matériau mis en jeu lors des réactions électrochimiques** au cours du cyclage. En revanche, il reste à déterminer si la forte résistance de polarisation observée pour l'électrode Pb-Ø-NH-PANI après cyclage est problématique pour une électrode complète de batterie au niveau de l'interface collecteur/matériau actif (PbO₂).

Ces premiers résultats en corrosion obtenus pour une électrode de type Pb-Ø-NH-PANI montrent la possibilité d'utiliser ce type d'électrode composite comme collecteur de courant dans une batterie plomb acide conventionnelle ou dans un système hybride plomb/carbone grâce à sa très bonne stabilité électrochimique en solution acide sulfurique 1,5 M pour des potentiels atteignant 2,2 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

Ce chapitre 5 apporte des compléments d'informations concernant la croissance d'un film polymérique monphasé à la surface d'un métal passivable. Ce chapitre illustre qu'il est possible de former un film de polyaniline à la surface du plomb en milieu acide sulfurique sans aboutir sur une passivation simultanée du plomb pendant la phase d'électropolymérisation. Cette étude peut inspirer d'autres travaux pour l'élaboration de matériaux composites métal/polymère en conditions agressives.



CHAPITRE 6



CHAPITRE 6

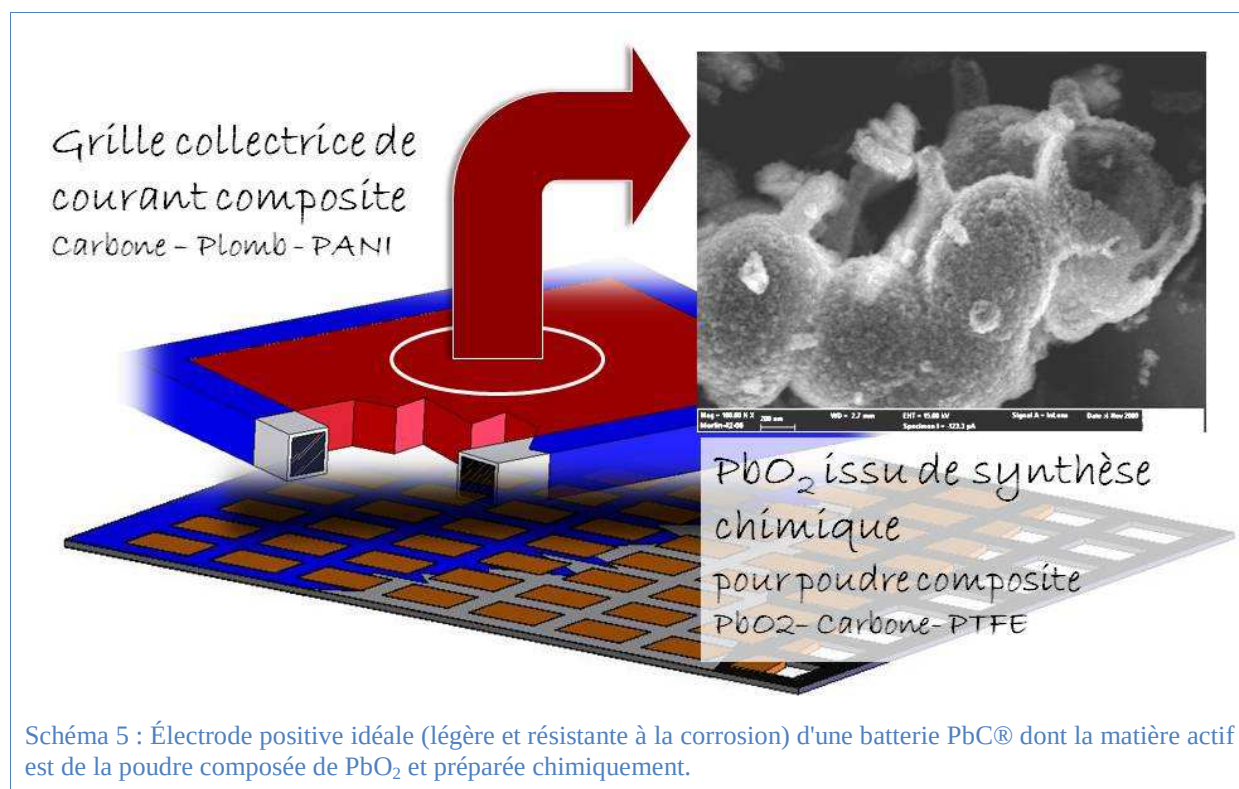
PbO₂ matière active de l'électrode positive

6.1 Introduction

La batterie hybride PbC® est composée de deux types de matériaux actifs que sont le carbone et le PbO₂ respectivement situés à l'électrode négative et positive à l'état chargé. L'association de ces deux matériaux pourvus de deux modes de stockage différents donne à l'hybride des performances électrochimiques intermédiaires entre le supercondensateur carbone/carbone et l'accumulateur au plomb comme il en a été discuté au premier chapitre (§1.3). La tenue mécanique et la conduction électrique de ces matériaux actifs sont assurées par des grilles collectrices de courant. Dans les chapitres précédents, la mise au point d'un collecteur de courant résistant à la corrosion a été étudiée dans le but d'augmenter la cyclabilité de la batterie et de diminuer l'épaisseur des grilles en plomb collectrices de courant d'un accumulateur classique afin d'augmenter la puissance (W/kg) et l'énergie spécifique (Wh/kg) de la batterie. Le composite plomb/polyaniline a été développé pour résoudre les problèmes de corrosion du plomb en milieu acide sulfurique. La diminution de l'épaisseur de plomb conduit à une plus faible rigidité et une plus faible tenue mécanique des grilles. Le carbone est alors envisagé comme substrat léger accordant une bonne tenue mécanique à l'électrode (schéma 5).

Comme il l'avait été exposé en introduction. Mis à part l'optimisation des grilles collectrices de courant, l'amélioration du matériau actif de l'électrode positif (PbO₂) est un axe de recherche envisagé afin d'augmenter les performances de la batterie hybrides PbC® en

termes de puissance et d'énergie. Que ce soit pour la technologie des accumulateurs au plomb ou celle des batteries hybrides plomb carbone, le matériau actif de l'électrode positive (PbO_2) de ces 2 systèmes de stockage d'énergie est obtenu à partir de la transformation chimique (mûrissement) et électrochimique (formation) d'une pâte composée essentiellement de plomb divalent (figure 5). L'amélioration du PbO_2 dans de tels systèmes a déjà été explorée par Perret [11] avec notamment l'influence de la nanostructuration de PbO_2 sur les performances électrochimiques de la batterie hybride PbC®. Ces précédents travaux traitent de l'élaboration électrochimique de PbO_2 soit sous forme de film mince soit sous forme de réseaux tridimensionnels tels que des nanofils [116]. Suite à ces travaux, nous avons choisi de continuer de travailler sur la nanostructuration de PbO_2 par voie chimique et non électrochimique. La synthèse de PbO_2 par voie chimique conduit à la synthèse de poudre. Les inconvénients majeurs concernant l'utilisation de poudres de matériau actif sont liés aux interfaces entre le matériau actif et le collecteur de courant. Les avantages de travailler par voie chimique sont double. Premièrement, il est possible de synthétiser une grande variété de nanostructures. Deuxièmement, il est plus facile d'obtenir de grande quantité de matériaux actifs comparé aux méthodes de dépôts électrochimiques. Ainsi nous avons travaillé sur la synthèse chimique de poudres de PbO_2 et l'influence de la taille, de la forme des particules et de leur modification sur les performances électrochimiques.



6.1.1 Problématique

Les principaux inconvénients de l'utilisation de PbO₂ comme matériau actif dans un système électrochimique sont : son faible pourcentage d'utilisation, sa faible cyclabilité et sa puissance spécifique limitée. De plus, le temps de préparation des collecteurs d'une batterie acide plomb pourrait être considérablement diminué comparé au procédé traditionnel par l'utilisation de poudres de matériaux actifs déjà conditionnées. C'est-à-dire que l'utilisation d'un produit fini, constitué de PbO₂ en poudre, permettrait de s'affranchir des étapes classiques de préparation chimique (mûrissage) et électrochimique (formation) à partir de pâtes de plomb divalent (1BS, 3BS, 4BS de type : nPbO.PbSO₄).

Plusieurs auteurs tels que Bagshaw [207] ou Caballero et al. [208] indiquent que la matière active de PbO₂ n'est utilisée qu'à 59% au maximum. Moseley répertorie les additifs qu'il est possible d'utiliser pour augmenter les performances électrochimiques de la matière active en améliorant la conductivité ionique, en favorisant l'accès de l'électrolyte au matériau actif, ou en augmentant la conductivité électronique [51].

D'autres travaux ont été réalisés sur la nanostructuration du matériau actif afin d'en améliorer sa capacité et/ou sa cyclabilité que se soit pour des films minces ou des poudres. Cette nanostructuration de l'électrode peut être obtenue à partir de dépôts électrochimiques à travers des empilements de billes de verre ou de polystyrène [193, 209] ou à partir d'une croissance ordonnée et régulière de nano fils à travers une membrane d'alumine [116].

Morales et al. ont également synthétisés des poudres nanostructurées qu'ils déposent à l'aide d'un aérosol sur des alliages de plomb conventionnellement utilisés comme collecteur de courant dans les batteries [210]. La poudre nanométrique synthétisée par Morales et al. obtient de très bons résultats, soit une capacité 6 fois plus grande, en comparaison à une poudre commerciale (PbO₂ Merck, CAS 1309-60-0), et ce pour 300 cycles de charge / décharge complète.

6.1.2 Stratégies

Les travaux antérieurs de Perret [11] ayant pour objet les films nanostructurés de PbO_2 , notre étude s'est focalisée sur la modification de poudres pour se rapprocher d'un dispositif industriel avec de plus grandes quantités de matériaux.

La taille - Étant donné l'intérêt des résultats de Morales et al. [210] cités précédemment, la poudre de **dimension nanométrique** représente une direction de recherche privilégiée. Ainsi nous avons reproduit cette synthèse et l'avons adaptée à un système de préparation sous forme de pâte plastique composite qui permet une application aisée sur un large panel de substrats afin d'en étudier son comportement électrochimique.

La forme - Nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de poudres avec des **microstructures particulières** [211], permettant d'optimiser la surface de contact avec l'électrolyte, dans la perspective d'augmenter la capacité et la densité de puissance du PbO_2 .

La conductivité et l'agglomération - Finalement le troisième axe de recherche concerne la modification de poudre par l'ajout **d'additif de conduction électronique (TiN)**, afin d'améliorer la circulation des charges au cœur du matériau actif, voire diminuer le phénomène d'agglomération des particules de PbO_2 lors des réactions électrochimiques, au cours des cycles de charge et de décharge de l'électrode. Cette stratégie consiste à augmenter la conductivité électronique en surface des particules en les enrobant par un film conducteur électronique qui est chimiquement inerte vis-à-vis de l'électrolyte et électrochimiquement stable dans les conditions d'utilisations de la batterie. Le film conducteur doit être poreux aux ions sulfates, ou ne doit pas recouvrir entièrement la surface de matériau actif, afin d'autoriser les transformations redox entre PbO_2 et PbSO_4 . Ce film permettrait d'obtenir 2 effets :

- Le maintien de la conductivité électronique
- La limitation de l'agglomération des particules lors de la charge

6.2 Préparation des matériaux actifs

6.2.1 Poudres initiales

Les poudres de dioxyde de plomb sont destinées à être utilisées comme matière active de l'électrode positive d'un accumulateur acide plomb ou d'un système PbC®. Nous rappelons qu'actuellement le matériau actif de l'électrode positive de ses 2 systèmes de stockage d'énergie est obtenu à partir de la transformation chimique (murissage) et électrochimique (formation) d'une pâte composée essentiellement de plomb divalent (figure 5). Dans cette partie, les 3 poudres testées en électrochimie sont décrites et résumées dans l'organigramme de la figure 79.

Une poudre commerciale et deux types de poudres de PbO₂ ont été synthétisées. La première est synthétisée par voie hydrothermale à partir des nitrates de plomb Pb(NO₃)₂ selon la méthode décrite par Xi et al. [211]. La seconde poudre est synthétisée à partir de l'acétate de plomb Pb(CH₃COO)₄ d'après les travaux de Morales et al. [210]. La synthèse hydrothermale en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP), utilisé comme agent surfactant, conduit à la formation de microsphères creuses de PbO₂. Alors que la synthèse réalisée à partir de l'acétate de plomb conduit à l'élaboration de nano particules de PbO₂.

Ces poudres ont ensuite été modifiées par chimie ou par pulvérisation cathodique afin d'en améliorer les propriétés comme la conductivité électronique. Un total de 8 poudres de PbO₂ modifiées ou non ont ainsi été obtenues. Elles ont ensuite été incorporées dans une pâte composite (70% PbO₂ – 20% noir de carbone – 10% de téflon). Les pâtes préparées ont été laminées sur des collecteurs en plomb de grilles de batterie plomb-acide puis testées en électrochimie dans la gamme des potentiels de fonctionnement de l'électrode positive d'une batterie acide plomb. Les résultats électrochimiques permettent de comparer les effets de la nanostructuration, de la morphologie et de l'individualisation (core shell) des particules de PbO₂.

La première poudre de PbO₂ est un produit commercial de chez Merck non traité, et a été utilisé tel que, soit incorporé dans des électrodes à pâte composite et testé électrochimiquement. Les 2 autres matériaux de bases sont une poudre de PbO₂ composée de sphères creuses que l'on nomme *PbO₂ sphère creuse*, et une poudre nanométrique de PbO₂ que l'on nomme *PbO₂ nano*.

Le PbO_2 sphère creuse a été synthétisé à partir de nitrate de plomb (II). Cette synthèse consiste en une réaction d'oxydation contrôlée en température et en pression dans une bombe hydrothermale en présence de surfactant. Cette synthèse aboutit à la formation de sphères creuses de dioxyde de plomb [211]. Ce type de composé a été synthétisé dans le but d'étudier les performances électrochimiques en fonction de la **géométrie** des particules du matériau actif d'électrode.

Le PbO_2 nano a été synthétisé à partir de l'acétate de plomb (IV). Cette synthèse conduit à la formation de dioxyde de plomb par précipitation en milieu aqueux suite à une simple hydrolyse de l'acétate de plomb [210]. Le PbO_2 nano ainsi synthétisé montre des particules d'une centaine de nanomètres. Ce type de composé a été synthétisé dans le but d'étudier les performances électrochimiques en fonction de la **taille** des particules du matériau actif d'électrode.

Les produits initiaux : PbO_2 sphère creuse et PbO_2 nano ont été modifiés par recouvrement de TiN afin d'isoler chacune des particules de matériaux actifs les unes des autres. L'isolation des grains de particules a été envisagée comme hypothèse d'amélioration des performances électrochimiques. Une isolation de chaque particule devrait permettre une diminution des phénomènes d'agglomération des particules de matériau actif au cours des cycles de charge décharge et devrait également maintenir la conductivité électronique tout au long du cyclage.

Les 5 types de matériaux testés en électrochimie sont résumés dans l'organigramme de la figure 79 et ils se décomposent en 3 produits initiaux (1 à 3, figure 79) eux-mêmes modifiés en 2 matériaux actifs d'électrodes (4 à 5, figure 79).

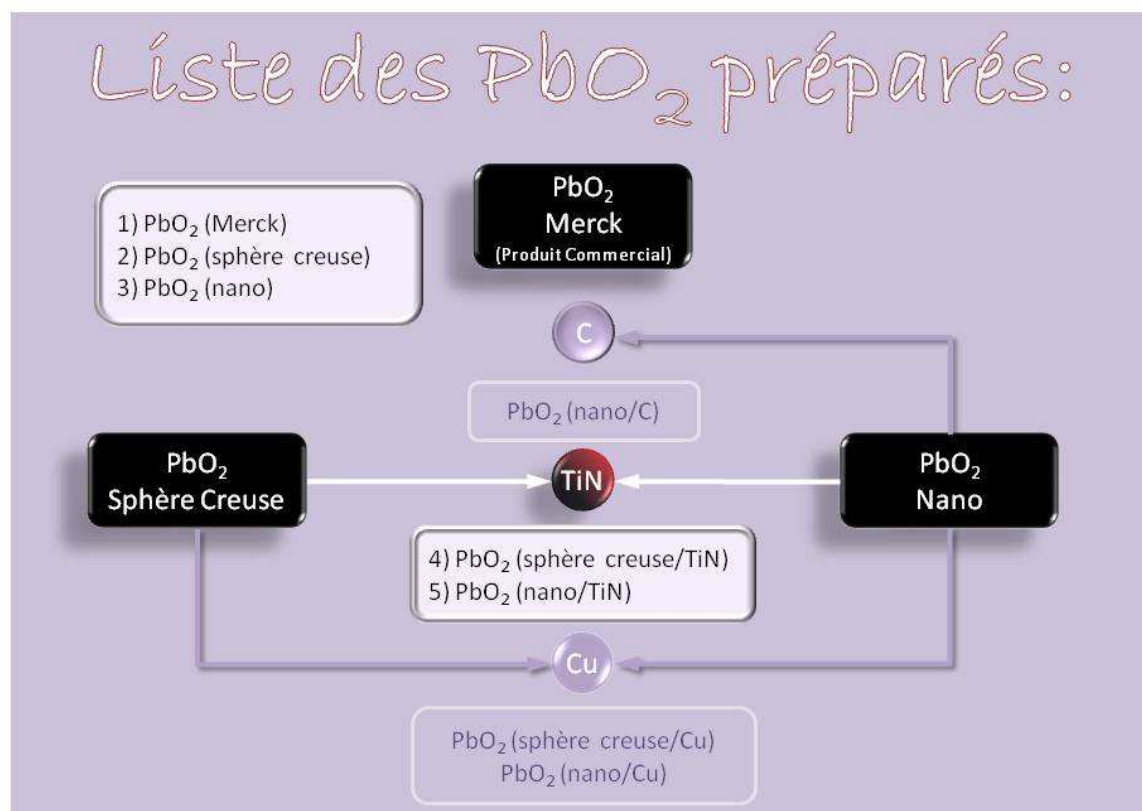


Figure 79: Organigrammes des matériaux actifs d'électrodes.

6.2.1.1 Réactifs

Le PbO₂ commercial ($\geq 97\%$) utilisé comme étalon est commercialisé par Merck (CAS 1309-60-0) et est utilisé sans aucune modification dans les électrodes composites pour les tests en électrochimie.

Le PbO₂ nano est synthétisé à partir du tétraacétate de plomb (IV) (Pb(CH₃COO)₄, 95%, Acros Organics).

Le PbO₂ sphères creuses est obtenu à partir du nitrate de plomb (II) (Pb(NO₃)₂, 99,5%, Prolabo), de l'hydroxyde de sodium (97%, Sigma Aldrich), du polyvinylpyrrolidone (PVP 24000, Sigma Aldrich), et du persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich).

6.2.1.2 Synthèse du PbO₂ « nano » par voie acétate

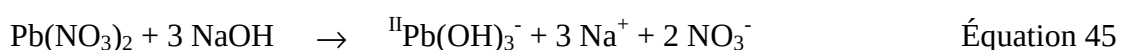
Une synthèse typique consiste à ajouter, sous une agitation constante, 5g de tétra-acétate de plomb (IV) dans 25 mL d'eau déminéralisée (18 MΩ/cm). L'agitation est maintenue 30 minutes afin d'assurer l'hydrolyse complète de Pb(CH₃COO)₄. Un précipité de couleur marron est obtenu au bout de 30 minutes. L'agitation est stoppée et la solution est abandonnée

quelques minutes afin de permettre la décantation totale du solide. Le précipité est ensuite filtré. Il est lavé cinq à six fois à l'eau puis à l'éthanol. Finalement le solide est séché à une température de 60°C pendant 4 heures dans une étuve sous vide. Une poudre marron foncée est ainsi obtenue (figure 86a) [210].

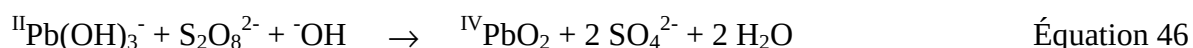
Cette poudre a été caractérisée par diffraction des rayons X (figure 83). Les pics du diagramme correspondent aux plans de diffraction de la forme allotropique β -PbO₂ avec une structure quadratique (groupe d'espace P4₂/mm), en accord avec la littérature [212]. Les pics de diffractions obtenus sont 8 fois moins intenses et beaucoup plus larges comparés à ceux du diagramme de diffraction de la poudre commerciale. Cet 'élargissement significatif des raies de diffraction est caractéristique d'une poudre nanométrique. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau 17 et seront interprétés à la fin de cette partie concernant la synthèse des poudres de PbO₂ avant modification.

6.2.1.3 Synthèse hydrothermale du PbO₂ « sphère creuse » par voie nitrate

Le PbO₂ sphère creuse a été préparé selon la synthèse proposée par Xi et al. [211]. 0,66g (0,002 mol) Pb(NO₃)₂ et 0,55g (0,005 mol) de PVP ont été dissous dans 100 ml d'hydroxyde de sodium de concentration molaire. La solution est mélangée vigoureusement pendant 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Le nitrate de plomb est alors transformé en hydroxyde de plomb ^{II}Pb(OH)₃⁻ (équation 45) qui s'organise autour du PVP sous la forme de micelles (figure 80).

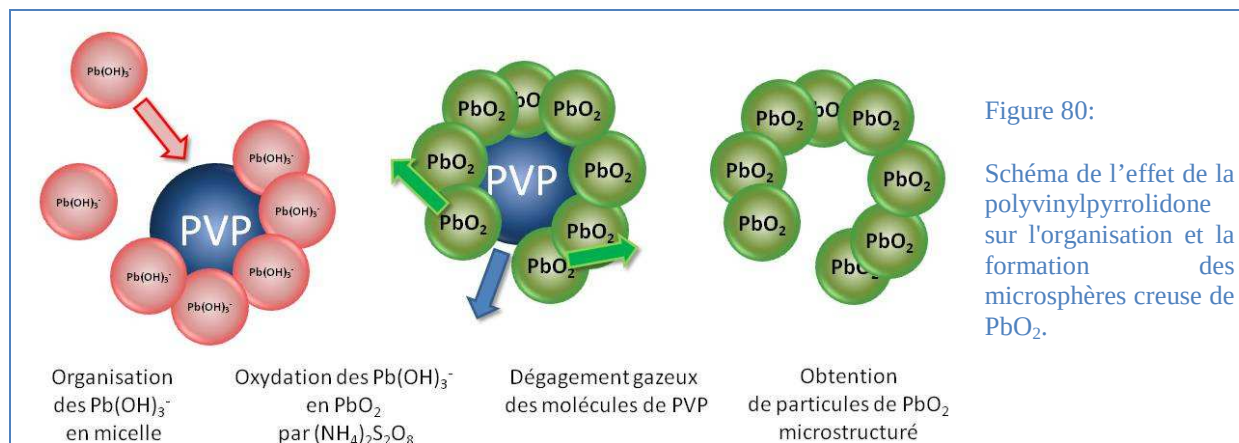


Après l'obtention d'une solution limpide, 0,913g (0,004 mol) de (NH₄)₂S₂O₈ sont ajoutés. La solution est abandonnée sous agitation, au minimum 30 minutes, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Le persulfate d'ammonium permet l'oxydation des molécules d'hydroxyde de plomb (II) en dioxyde de plomb (IV) selon l'équation 46.

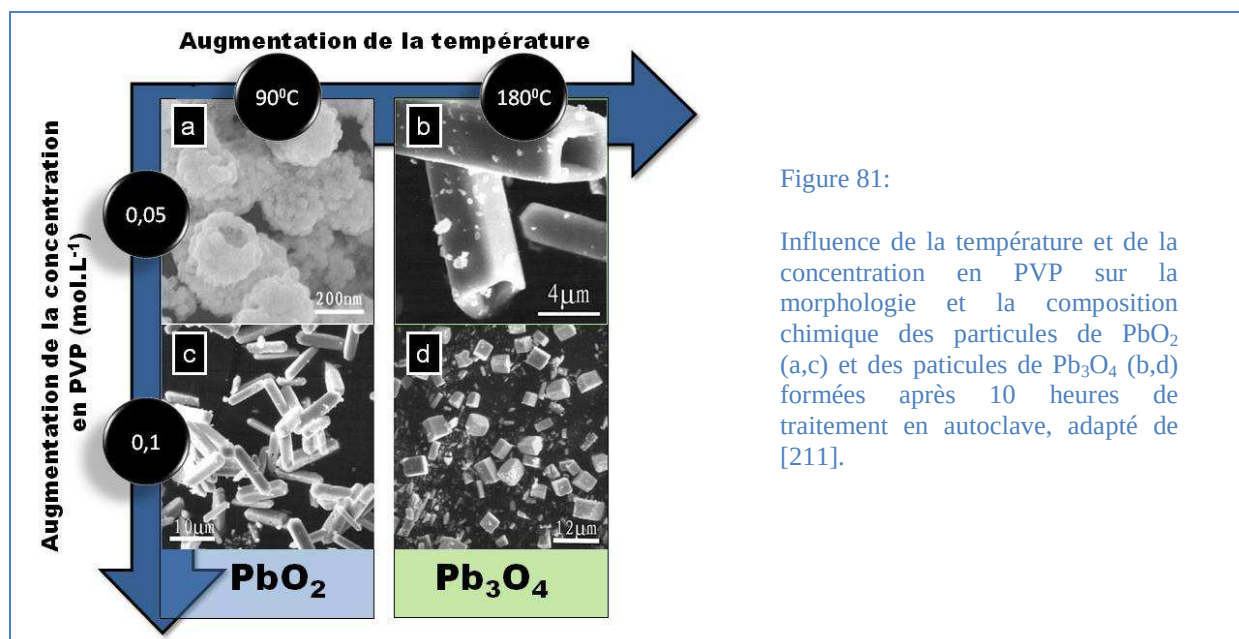


La solution est transférée dans un récipient en téflon de 60 ml à l'intérieur d'un autoclave en Inox qui est ensuite scellé et maintenu à 90°C pendant 10 heures. Ensuite, l'autoclave est refroidi à température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 0,8°C/min. Le précipité obtenu est ensuite filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée et à l'éthanol.

La très fine poudre marron clair est ensuite séchée à 50⁰C dans une étuve sous vide pendant 4 heures. Les microsphères creuses de PbO₂ issues de cette synthèse sont représentées sur la micrographie de la figure 81a, (adapté des travaux de Xi et al. [211].)



Dans les mêmes conditions de synthèse que celles décrites précédemment, il est possible d'obtenir une composition chimique différente de celle du PbO₂ en doublant la température de synthèse, c'est-à-dire 180⁰C au lieu de 90⁰C. Dans ce cas la formation de particules de Pb₃O₄ en formes de microtubes creux est favorisée (figure 81b). Pour des concentrations en PVP inférieures à 0,05 mol/L ou sans PVP, les travaux de Xi et al. [211] indiquent qu'il n'est pas possible d'obtenir de telles formes géométriques (sphères ou tubes avec des parois). Par contre pour une concentration en PVP de 0,1 mol/L, Xi et al. ont obtenu des tubes de PbO₂ (figure 81c) et des cubes de Pb₃O₄ (figure 81d) respectivement à 90⁰C et 180⁰C.



Nos synthèses ont été orientées de manière à obtenir la structure PbO_2 microsphère creuse de la micrographie de la figure 81a. Après plusieurs essais, les paramètres expérimentaux de la synthèse en autoclave qui aboutissent à la formation de PbO_2 microsphères creuses sont fixés comme suit :

- Le mélange réactionnel est constitué de 0,66g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et 0,55g de polyvinylpyrrolidone (dont la masse molaire moyenne en masse est de 24000 g/mol) dissous dans 100 ml de soude molaire. Après obtention d'une solution limpide, 0,913g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont ajoutés puis dissous jusqu'à obtention d'une solution homogène qui est introduit dans la bombe hydrothermale.
- La température de synthèse est de 90°C .
- La durée de traitement thermique est de 15 heures.
- Après 15 heures, la bombe hydrothermale est refroidie à température ambiante.

En respectant ces conditions expérimentales nous avons synthétisé les particules de PbO_2 microsphères creuses des figures 82a et 82b qui sont similaires à celles précédemment obtenues par Xi et al. [211].

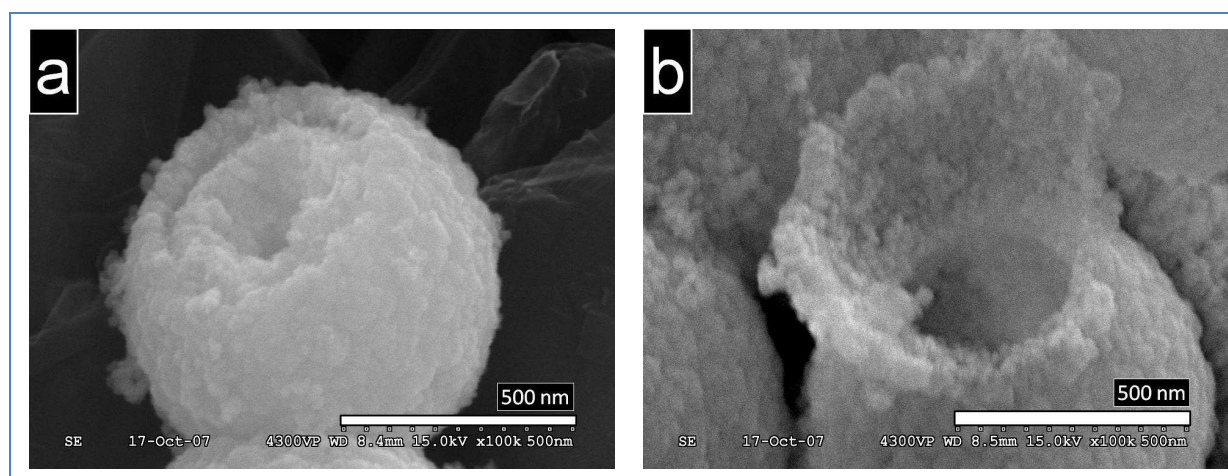


Figure 82 : Cliché MEB des particules de PbO_2 obtenues par synthèse hydrothermale dans un autoclave de 23 ml pour une durée de synthèse de 15 heures à 90°C . Cette synthèse a été effectuée à l'UQAM de Montréal.

Au cours d'une synthèse réalisée avec les mêmes concentrations en réactifs, pour une température de 90°C et pour une durée de 15 heures, mais cette fois ci dans un autoclave de 300 ml au lieu de 23 ml, afin d'augmenter la masse de matière active synthétisée. Un mélange de deux sortes de particules de morphologie différentes mais de composition chimique identique a été obtenu, soit du PbO_2 confirmée par EDX et DRX. Les formes allotropiques des PbO_2 synthétisés selon la méthode hydrothermale sont résumées dans le tableau 18.

Les particules de PbO₂ microsphères creuses des figures 84b et 84c (synthèse en autoclave de 300 ml) représentent 90% de la distribution totale du nombre de particules et sont similaires à celles obtenues par Xi et al. [211]. Il s'agit de microsphères creuse de diamètres compris entre 500 et 700 nanomètres (figure 84b). Ces sphères sont constituées d'une agrégation de grains sphériques dont les diamètres varient de 20 à 30 nanomètres (figure 84c).

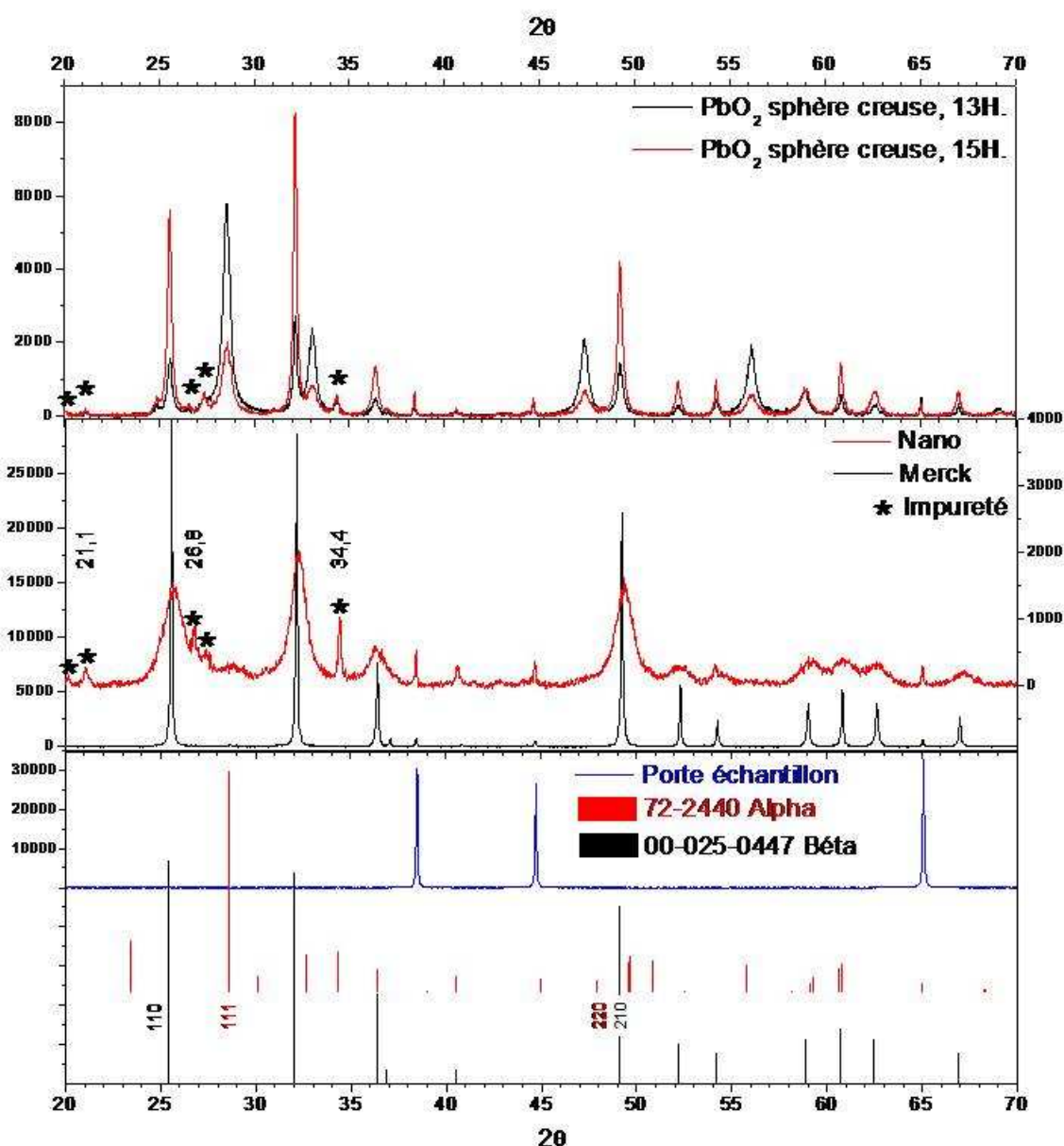


Figure 83: Diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre commerciale de PbO₂ Merck, d'une poudre de PbO₂ nano synthétisée par voie nitrate et de deux poudres de PbO₂ synthétisées par voie hydrothermale pour une durée de 13 heures et 15 heures. Les diagrammes de diffractions des fiches JCPDS PbO₂ α [213] et β [214] sont eux aussi représentés comme références. Ces diagrammes XRD ont été obtenus avec le diffractomètre X'pert pro PANalytical.

Approximativement 10% en nombre de la distribution totale des particules se présentent sous la forme de plus grosses particules sphériques dont les diamètres sont variables de 5,5 à 6 μm .

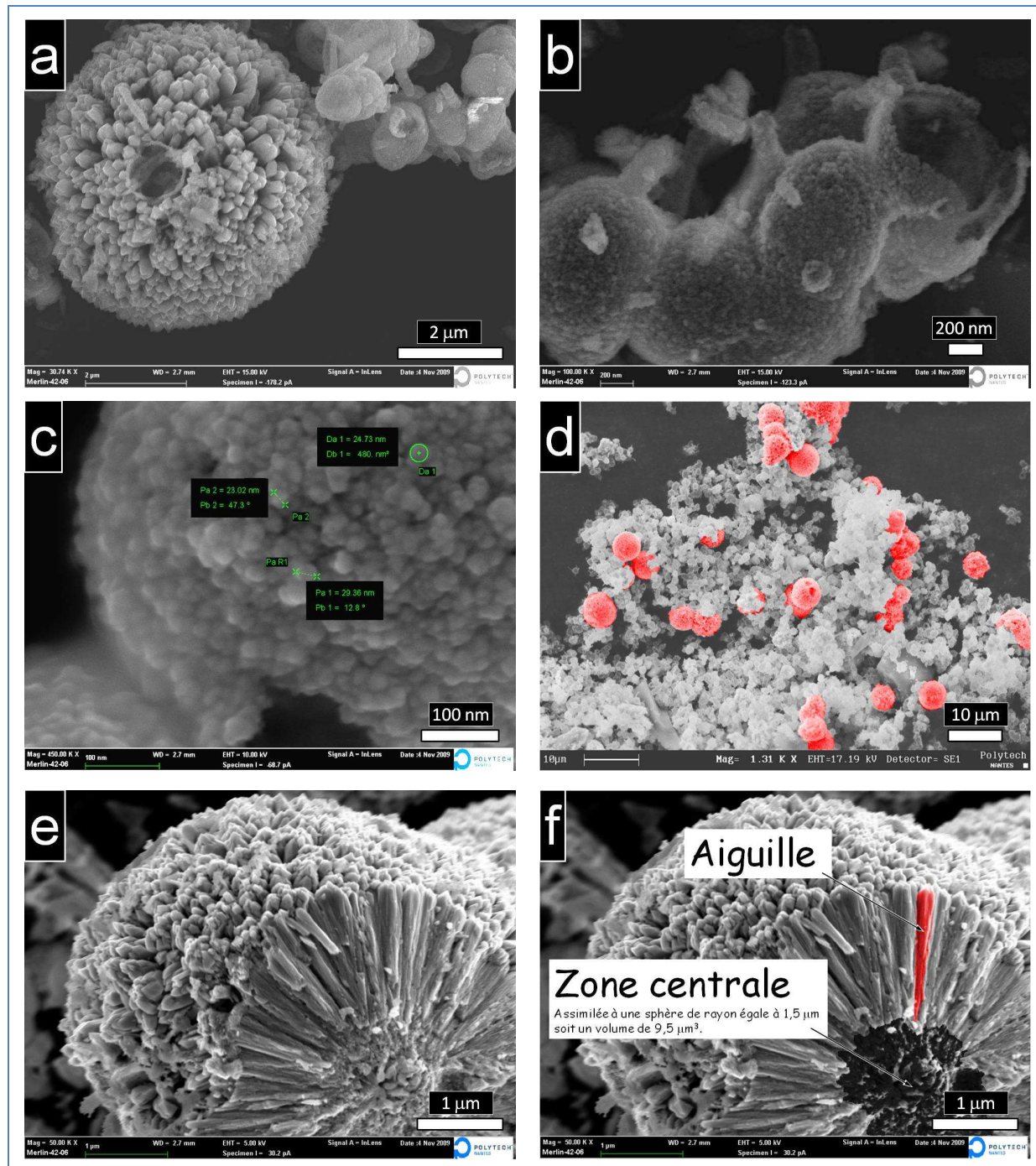


Figure 84: Cliché MEB des particules de PbO_2 obtenues par synthèse hydrothermale dans un autoclave de 300 ml rempli à 100 ml pour une durée de synthèse de 15 heures à 90°C . Cette synthèse a été effectuée au LGMPA de Nantes.

Ces sphères sont constituées d'une distribution régulière et concentrique d'aiguilles d'une longueur moyenne de 1,5 μm et d'une largeur moyenne de 150 nm (figure 84f). Concernant le

centre de la particule, il est plus délicat d'être affirmatif sur sa microstructure. Ainsi 3 hypothèses sont proposées :

- Soit l'intérieur de la sphère est complètement vide (peu probable). Considérant la taille des aiguilles concentriques et visibles de l'extérieur, on peut estimer un volume vide à l'intérieur de 9,5 μm^3 (figure 84f).
- Soit l'intérieur de la sphère est complètement rempli par une organisation désordonnée de grains de PbO₂.
- Soit une partie de ce volume intérieur est occupé par des grains de PbO₂ et l'autre partie du volume et non occupée. Le volume non occupé correspondrait ainsi au volume précédemment occupé par le polyvinylpyrrolidone lors de la synthèse. Cette troisième hypothèse, bien que non vérifiée, semble être la plus probable.

La poudre ainsi obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X (figure 83). Les pics du diagramme correspondent aux plans de diffractions des deux formes allotropiques α -PbO₂ et β -PbO₂. α -PbO₂ cristallise dans une phase orthorhombique dont le groupe d'espace est Pbcn. Tandis que β -PbO₂ cristallise dans une phase quadratique dont le groupe d'espace est 4₂/mm. Les précédents travaux de Xi et al. indiquent la seule phase quadratique β -PbO₂ issue de la synthèse hydrothermale [211]. Dans notre cas nous avons un mélange de phase alpha et bêta. Les pics de diffractions obtenus sont plus larges comparés à ceux du diagramme de diffraction de la poudre commerciale. Cette importante largeur de pic est caractéristique d'une poudre nanométrique. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau 17.

Éch.	Phase	Syst.	(Å)			V (Å ³)	Z	Taille des cristallites (nm)				
			a	b	c			[110]	[111]	[220]	[210]	Moy
Merck	β	quadratique	4,96	4,96	3,39	83,4	2	160	-	-	175	167
nano	β	quadratique	5,03	5,03	3,40	86,0	2	6	-	-	9	7
autoclave 15H	β	quadratique	4,96	4,96	3,39	83,4	2	43	-	-	39	41
	α	orthorhombique	4,98	6,10	5,48	166,5	4	-	18	16	-	17

Tableau 17: Dimension de la cellule unitaire et taille des cristallites des échantillons de PbO₂.

Les affinements de paramètres de mailles, résumés dans le tableau 17, ont été réalisés à partir des fiches JCPDS 00-025-0447 [214] et 01-072-2440 [213] correspondant aux formes allotropiques β et α -PbO₂ respectivement. La taille des cristallites a été calculée par la méthode de Scherrer en prenant comme référence un macrocristal de silicium MPSS (Metal-Polysilicon-Silicon) pour les angles 2 θ égaux à 26°63 et 50°13 (équation 47 et 48). Le facteur

de forme k est égal à 0,9. Les pics de diffractions relatifs aux directions [111] et [220] pour la phase α , ainsi que ceux relatifs aux directions [110] et [210] pour la phase β , ont tous été affinés par une fonction Lorentzienne (équation 48). Les analyses aux rayons X sur les poudres préparées ont été réalisées avec le diffractomètre X'Pert pro PANalytical.

Calcul de la taille des cristallites selon la méthode de Scherrer :

$$\Delta(2\theta)_{ech} = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad \text{Équation 47}$$

$$\text{Allure lorentzienne : } \Delta(2\theta)_{ech} = \Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_{inst} \text{ (Radians)} \quad \text{Équation 48}$$

$$\text{Allure gaussienne : } \Delta(2\theta)_{ech} = \sqrt{\Delta(2\theta)_{exp}^2 - \Delta(2\theta)_{inst}^2} \text{ (Radians)} \quad \text{Équation 49}$$

Avec $\Delta(2\theta)_{exp}$ et $\Delta(2\theta)_{inst}$ qui correspondent aux largeurs à mi-hauteur des pics pour un angle 2θ donné respectivement pour l'échantillon à analyser et pour un macrocristal utilisé comme référence. La longueur d'onde associée à la raie $\alpha\lambda$ du cuivre de 1,5406 Å a été utilisée.

Due à la cristallinité de la poudre commerciale, les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction de la poudre à analyser et celles des pics de diffractions du macrocristal de silicium utilisé comme référence sont très proches et ne permettent pas d'obtenir une évaluation correcte de la taille des cristallites selon la méthode de Scherrer. Les valeurs calculées sont données à titre indicatif. Dans la littérature [210], Morales et al. obtiennent des tailles de cristallites d'une quarantaine de nanomètres pour la poudre commerciale.

Les valeurs des paramètres de mailles associés à la poudre de PbO_2 nano synthétisée selon la méthode de Morales et al. sont en accord avec les données déjà relevées dans la littérature [210]. Une taille moyenne des cristallites de 7 nm a été calculée pour le PbO_2 nano (tableau 17). Ce qui correspond exactement à la taille moyenne des cristallites synthétisés par Morales et al. selon la même synthèse.

Concernant la poudre issue de la synthèse hydrothermale les deux formes allotropiques α et β - PbO_2 sont identifiées de manière reproductible. Alors que seule la phase β - PbO_2 est clairement identifiée dans les travaux de Xi et al. [211]. La taille moyenne des cristallites est d'une quinzaine de nanomètre pour la phase α et d'une quarantaine de nanomètres pour la phase β d'une poudre de PbO_2 obtenue après 15 heures, à 90°C, en bombe hydrothermale

(tableau 17 et 18). Dans les mêmes conditions de synthèse, la taille des cristallites est d'une vingtaine de nanomètres pour la phase α et d'une trentaine de nanomètres pour la phase β d'une poudre de PbO₂ obtenue après 13 heures, à 90°C (tableau 18).

Échantillons	Phase PbO ₂	Système	$\frac{A_{\alpha}^{[111]}}{A_{\beta}^{[110]}}$	Taille des cristallites (nm)				
				[110]	[111]	[220]	[210]	Moy.
Autoclave 13 heures	β	quadratique	4,72	30	-	-	33	32
	α	orthorhombique		-	22	20,9	-	22
Autoclave 15 heures	β	quadratique	0,77	42	-	-	39	41
	α	orthorhombique		-	18	16	-	17

Tableau 18: Rapport de la phase α sur la phase β et taille des cristallites des échantillons de PbO₂ issue de la synthèse hydrothermale après 13 et 15 heures.

Dans nos conditions, la proportion en phase α et β évolue en fonction du temps de synthèse. L'évolution des intensités relatives à chacune des phases est clairement visible sur le diagramme de diffraction de la figure 83. Les rapports de l'aire du pic associé à la direction [111] de la phase α sur l'aire du pic associé à la direction [110] de la phase β sont présentés dans le tableau 18, pour des synthèses d'une durée de 13 et 15 heures. La proportion de phase α diminue avec la durée de synthèse.

Impureté – Des pics supplémentaires à ceux des phases α et β -PbO₂ sont visibles et n'ont pas été identifiés sur les spectres de diffraction de la poudre de PbO₂ nano synthétisée par voie nitrate et sur celui de la poudre de PbO₂ sphère creuse synthétisée par voie hydrothermale. Le pic observé à 34° n'est pas associé à la phase α -PbO₂ car le pic de plus grande intensité de cette phase, correspondant au plan (111), n'est pas visible sur le diagramme de diffraction de cette poudre (figure 83). Les pics supplémentaires (*, figure 83) ne sont caractéristiques ni de l'oxyde PbO ni de l'oxyde Pb₃O₄.

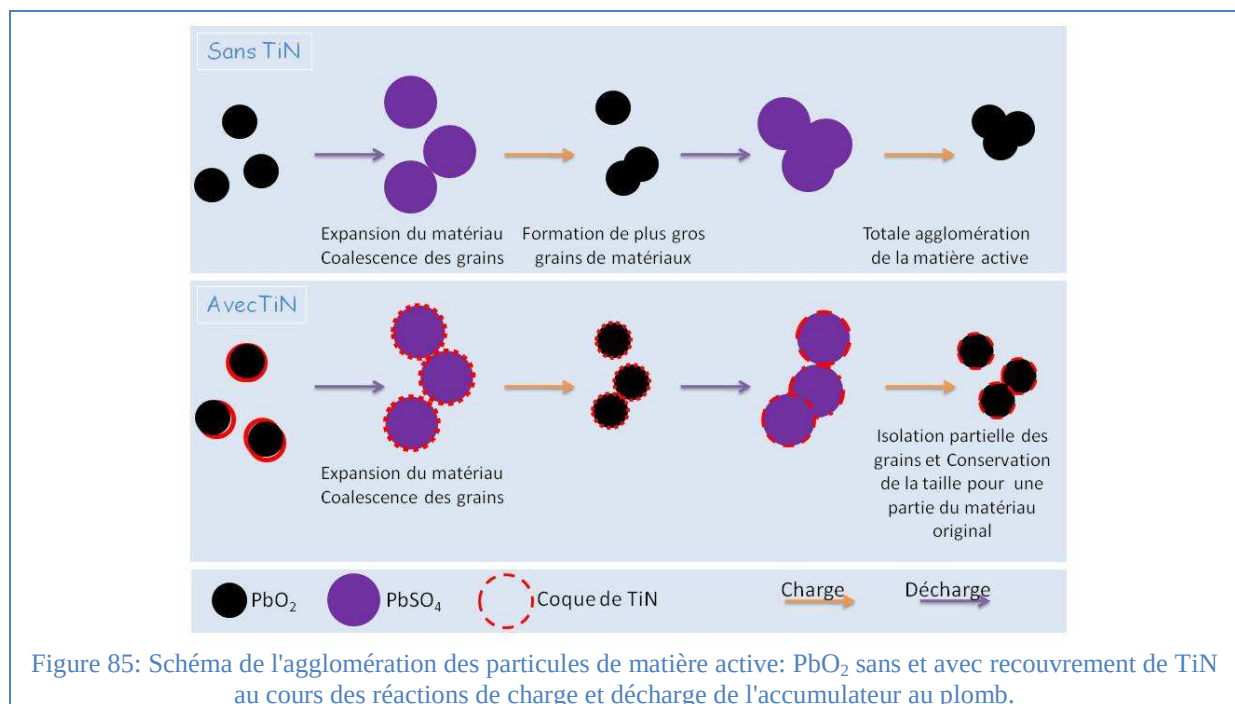
6.2.2 Recouvrement par le TiN

6.2.2.1 Objectifs

Le recouvrement par du TiN en pulvérisation cathodique devrait nous permettre d'améliorer la protection du matériau recouvert. Plusieurs travaux décrivent la très bonne tenue mécanique du revêtement [215], son adhérence au substrat et ses propriétés anticorrosives en milieu acide [129, 216]. De plus le TiN est un conducteur électronique ($\chi_{\text{TiN}} = 10 \text{ S/cm}$, [217]) utilisé par exemple dans la formation des électrodes de zinc dans les accumulateurs Ni/Zn [218].

Le recouvrement des poudres de PbO_2 par du TiN a été réalisé dans le but d'améliorer la conductivité électronique du matériau et de diminuer le phénomène d'agglomération du PbO_2 au cours des cycles de charge et de décharge de l'accumulateur.

Si le TiN est dilué dans la poudre initiale de PbO_2 alors il jouera le rôle d'un adjuvant conducteur électronique et stable en milieu acide sulfurique. Idéalement nous souhaitons recouvrir, par une coque de TiN, chacune des particules ou grains de PbO_2 afin que chaque grain soit individualisé et que le phénomène d'agglomération entre chacun de ces grains de matériaux actifs soit diminué lors des cyclages électrochimiques (figure 85).



En réalité, il est difficile de dissocier chaque particule de PbO₂ lors de la pulvérisation cathodique afin de recouvrir intimement chacun des grains par du TiN. Ainsi, il est possible d'envisager que la totalité de la surface des particules de PbO₂ ne soit pas complètement recouverte. Alors les échanges avec les ions de l'électrolyte (HSO₄⁻) sont permis afin d'autoriser les transformations redox lors du cyclage de la batterie.

Le principe de la pulvérisation cathodique et le mode opératoire pour la modification des poudres de PbO₂ sont détaillées au chapitre 2.

6.2.2.2 Caractérisation du PbO₂ nano après pulvérisation cathodique de TiN

La poudre obtenue consiste en une agglomération de particules sphériques de diamètre moyen égal à 200 nanomètres (figure 86). La dimension des particules après pulvérisation cathodique de TiN reste inchangée.

La poudre obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X (figure 87). Les pics de diffraction obtenues après pulvérisation cathodiques de TiN sont superposables à ceux de la poudre de PbO₂ nano non modifiés correspondent majoritairement aux plans de diffractions de la forme allotropique β -PbO₂ avec une structure quadratique (groupe d'espace P4₂/mnm), en accord avec la littérature [212]. Les pics de la phase orthorhombique (groupe d'espace Pbcn) α -PbO₂ semblent émerger de la ligne de fond continu. Les pics supplémentaires (*, figure 87) correspondent à ceux déjà observés sur le diagramme de diffraction de la poudre de PbO₂ nano non modifiée (figure 83). Finalement des pics non détectés précédemment apparaissent suite à la pulvérisation cathodique de TiN. Ces pics semblent principalement liés à la présence de TiO₂ alors que les pics relatifs à la présence de TiN (figure 87).

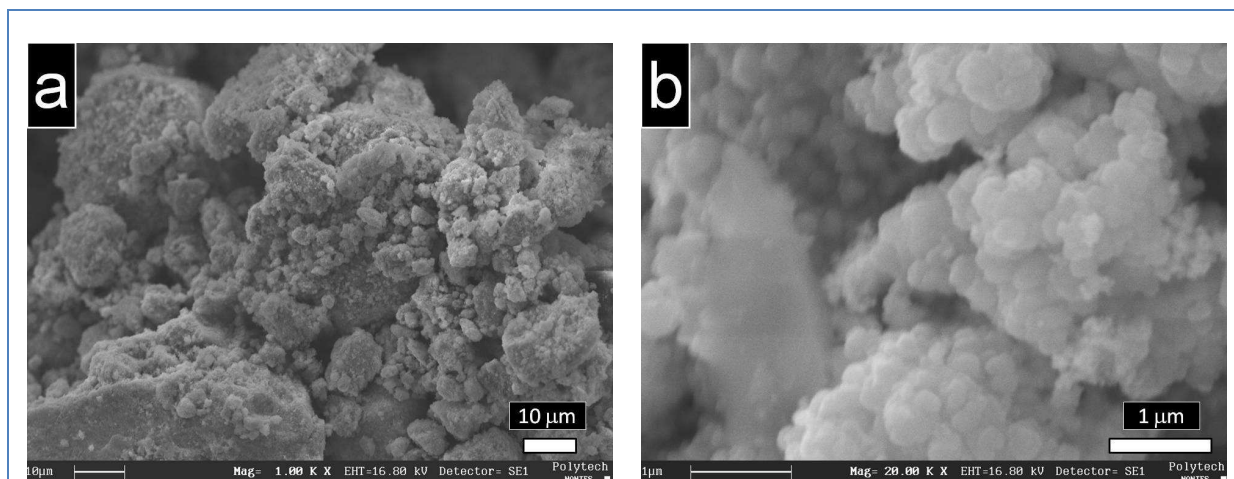


Figure 86: Cliché MEB d'une poudre de PbO₂ nano synthétisé à partir des acétates de plomb(IV) et modifiée par pulvérisation cathodique de TiN.

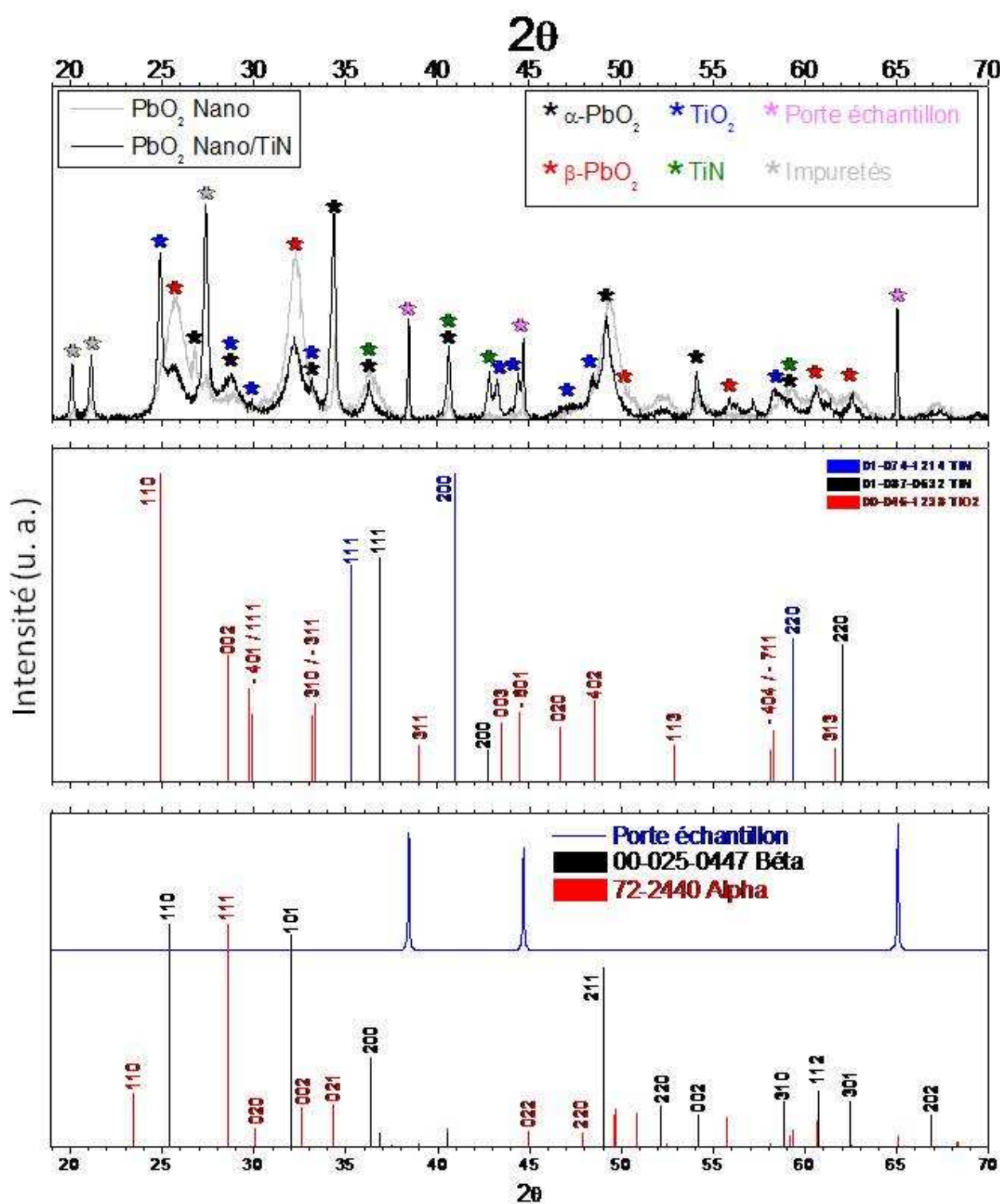


Figure 87: Diagramme de diffraction X d'une poudre nano issue de la synthèse par voie acétate avant et après recouvrement de TiN. Ces diagrammes ont été réalisés avec le diffractomètre X'Pert pro PANalytical.

6.3 Caractérisations électrochimiques

6.3.1 Préparation des électrodes

Les poudres de PbO₂ préparées (figure 79) sont incorporées dans une pâte composite constituée d'un mélange de noir de carbone (Printex L6, Degussa) et de téflon (suspension de téflon à 60% en masse). La pâte composite est constituée à 70% de poudre de PbO₂, à 20% de poudre de noir de carbone et à 10% de téflon. Cette pâte composite a été utilisée pour la mise au point d'électrodes de travail dans le but de tester en électrochimie les poudres de PbO₂ précédemment préparées.

Le noir de carbone est utilisé comme additif de conductivité électronique et le téflon comme liant organique afin d'assurer une meilleure tenue mécanique du matériau composite. L'ajout de téflon augmente la plasticité du matériau et permet d'en faciliter la mise en forme. De plus, le téflon a une très bonne tenue en milieu acide sulfurique. Le noir de carbone et le téflon sont des matériaux récurrents dans la préparation de pâtes composites pour la fabrication, à l'échelle du laboratoire, d'électrodes utilisées dans des systèmes électrochimiques tels que les batteries ou les condensateurs.

Pâtes composites - Dépendamment de la quantité de PbO₂ disponible, la somme des masses des produits de départ est égale à 1g au maximum.

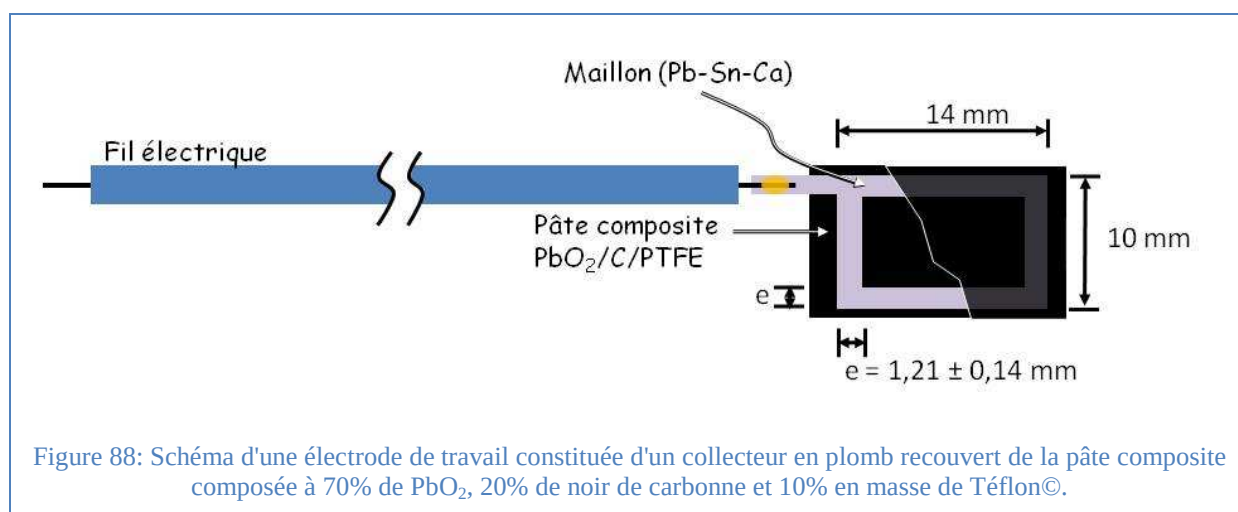
La synthèse consiste à mélanger la poudre de PbO₂ et de noir de carbone dans un bécher puis d'y ajouter une vingtaine de millilitres d'éthanol (95%). Le tout est maintenu sous agitation magnétique et une masse adéquate de téflon liquide (suspension de téflon à 60% en masse) est ajoutée au mélange. L'ajout d'une petite quantité d'éthanol avant d'ajouter le téflon liquide permet une meilleure homogénéisation du mélange. Une fois le téflon ajouté, le niveau du liquide est augmenté à 40 ml en ajoutant de l'éthanol (95%).

Finalement, le mélange est porté à très faible ébullition sous agitation constante jusqu'à obtention d'une pâte plastique très malléable. Les proportions en téflon et en poudre peuvent être affinées afin d'obtenir les propriétés mécaniques souhaitées. La méthode de préparation décrite précédemment est celle qui a été utilisée.

Il est possible de réaliser la même chose en utilisant de la poudre de téflon. Dans ce cas toutes les poudres initiales (PbO_2 , noir de carbone, et téflon) sont ajoutées ensemble puis l'éthanol est ajouté afin d'obtenir la pâte composite.

Lors de l'évaporation de l'éthanol par chauffage, il convient de prendre certaines précautions. La température d'ébullition de l'éthanol est atteinte très vite et due aux particules solides présentes en solution, il existe des risques de projections. Ainsi il convient de recouvrir le bécher d'une feuille d'aluminium, de maintenir une agitation constante et d'optimiser la température d'évaporation du solvant (50 à 70°C) afin que l'évaporation soit suffisamment rapide tout en évitant les projections. Les premiers essais nécessitent de rester vigilant au cours de la réaction et surtout de travailler sous hotte.

Électrodes de travail – Une fois la pâte obtenue, elle est étalée sur une plaque en verre à l'aide d'une éprouvette cylindrique en verre. La pâte doit être travaillée jusqu'à obtention d'un film aussi fin que possible. Deux carrés d'une surface de 2 cm² chacun sont ensuite découpés.



En l'absence du collecteur de courant définitif pour l'électrode positive à base de PbO_2 , dont la préparation est décrite dans les chapitres 3 à 5, les collecteurs de courant sont fabriqués à partir d'un maillon coupé dans une grille de batterie plomb-acide qui est un alliage Pb-Sn-Ca conventionnellement utilisé dans les batteries commerciales (Fullmen ou Axion Power). Le maillon est soudé au préalable à l'étain sur un fil électrique (cuivre étamé). La soudure est isolée par un enroulement de ruban téflon. Une fois réalisé, le collecteur est pesé à nu.

Les carrés de pâte composite préalablement découpés sont étalés au recto puis au verso des collecteurs de courant à l'aide d'un rouleau en verre en utilisant quelques gouttes d'éthanol. Une fois la pâte légèrement imbibée d'éthanol, elle vient parfaitement épouser la forme du maillon et les deux côtés de pâte composite se soudent entre eux lors de l'évaporation du solvant. L'électrode est ensuite placée à l'étuve à 60°C afin d'évaporer les traces de solvants résiduels. Après séchage (= masse constante), l'électrode est pesée. La différence de masse entre le collecteur avec et sans la pâte composite permet de déterminer la masse de matériau actif utilisé. Un schéma du type de collecteur utilisé est représenté à la figure 88.

6.3.2 Résultats électrochimiques

6.3.2.1 Voltamporétrie cyclique : Allure générale

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans un montage à trois électrodes constitué d'une électrode de travail, d'une contre électrode en platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl ($E(\text{Ag/AgCl}) = +0,224 \text{ V/ENH}$). Les électrodes sont immergées dans une solution d'acide sulfurique de concentration 3 M. Les électrodes de travail sont testées en voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 0,277 mV/s (1V par heure) entre 1 et 2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Les voltampérogrammes obtenus sont représentés à la figure 89.

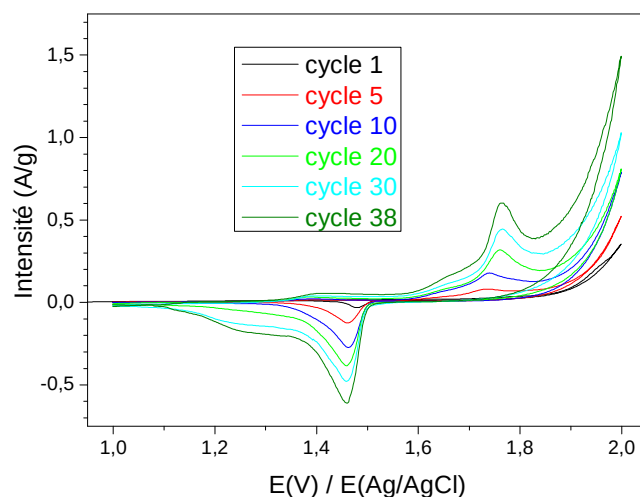


Figure 89: Voltampérogrammes d'une électrode constituée à 10% de PTFE, à 20% de noir de carbone, et 70% de PbO₂. Les voltampérogrammes sont effectués entre 1V et 2V par rapport au potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1V par heure.

Le potentiel initial correspond au potentiel de circuit ouvert de l'électrode de travail. Le premier balayage a été effectué vers les potentiels les plus anodiques jusqu'à atteindre le potentiel limite de fonctionnement qui correspond au potentiel d'oxydation de l'électrolyte ($E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx 2 \text{ V}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Cette oxydation conduit à la formation d'oxygène et est accompagnée par une brusque augmentation du courant anodique.

Un courant cathodique a été observé dont la valeur absolue augmente cycle après cycle. Le même phénomène est observé lors du balayage anodique pour des courants positifs. Le pic de courant cathodique observé sur le voltampérogramme de la figure 89 correspond au courant lié à la réduction du PbO_2 en PbSO_4 ($E = 1,4 \text{ V}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Le pic anodique observé, avec un courant positif croissant cycle après cycle, correspond à l'oxydation du PbSO_4 en PbO_2 , ($E = 1,7 \text{ V}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), (équation 6).

Pour chacune des électrodes testées le comportement observé est systématiquement identique. Cycle après cycle, les courants anodiques et cathodiques augmentent constamment (figure 89). Les courants enregistrés lors du balayage en potentiel sont directement proportionnels aux nombres de charges des réactions d'oxydation et de réduction. Ce qui suppose qu'au cours du cyclage de plus en plus de matériau actif (PbO_2) intervient dans les réactions électrochimiques.

En effet, les réactions de transformations électrochimique du matériau interviennent à l'interface solide / acide sulfurique. Au cours de ces réactions de nouvelles surfaces, soit de nouvelles interfaces solide / électrolyte, sont créées. L'augmentation de la surface accessible par l'électrolyte implique une augmentation de la proportion de matériau transformé, soit une augmentation du nombre de charges mobilisées dans ces réactions redox ce qui conduit à un courant enregistré plus important. Ce phénomène visible d'augmentation du courant a déjà été observé ultérieurement par Perret [11].

6.3.2.2 Capacité déduite à partir de la réduction du PbO₂ en PbSO₄

À chaque cycle est associée une **quantité de charge liée à la réduction de PbO₂ en PbSO₄** qui correspond à la décharge d'une électrode de PbO₂ dans une batterie acide-plomb. Lorsque les mesures sont effectuées en potentiodynamique, cette charge dépend de l'intensité mesurée et de la vitesse de balayage en potentiel à laquelle est soumise l'électrode (équation 50). Cette quantité est visualisée sur un voltamogramme par l'aire délimitée par la courbe f(E) = I et l'axe des abscisses ; I = 0.

Calcul de la charge :

$$Q(\text{mA.h}) = \frac{1}{v} \times \int_{1V}^{2V} I. dE \quad \text{Équation 50}$$

Calcul de la capacité :

$$C(F) = \frac{Q(C)}{\Delta E (V)} = \frac{Q(A.s)}{\Delta E (V)} = \frac{Q(\text{mA.h})}{3,6 \times \Delta E (V)} \quad \text{Équation 51}$$

Calcul de la quantité de charge théorique lors de la réduction de PbO₂ :

$$Q_{PbO_2}^{théorique} = \frac{ne^- \times f}{3,6 \times M_{PbO_2}} = \frac{2 \times 96487}{3,6 \times 239,2} = 224,09 \text{ mA.h/g} \quad \text{Équation 52}$$

$$Q_{PbO_2}^{théorique} = \frac{ne^- \times f}{M_{PbO_2}} = \frac{2 \times 96487}{239,2} = 806,75 \text{ C/g} \quad \text{Équation 53}$$

Avec $f = 96487 \text{ A.s}$, constante de Faraday (produit du nombre d'Avogadro et de la charge élémentaire), $ne^- = 2$, le nombre d'électron mise en jeu dans la réaction de réduction du PbO₂ en PbSO₄, et $M_{PbO_2} = 239,2 \text{ g/mol}$, la masse molaire de PbO₂.

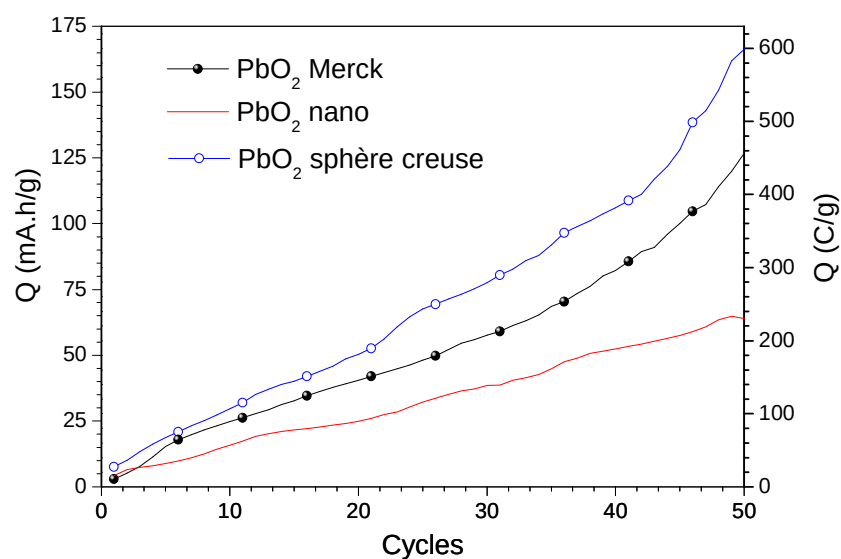
Étant donné que le calcul de la quantité de charge associée à la réduction de PbO₂ en PbSO₄ est réalisé pour un balayage cathodique sur un intervalle de 1 V. Alors selon l'équation 51, la décharge Q (mA.h/g) est proportionnelle à la capacité C (F/g) de l'électrode d'un³²facteur 3,6. La capacité théorique du PbO₂, si la totalité du matériau actif participe aux réactions électrochimiques, est indiquée aux équations 52 et 53, soit 224 mA.h/g ou 807 C/g.

³² 1 C = 1 A x 1 s = 10³ mA x 1h/3600 = 1/3,6 mA.h

Avant de détailler les résultats obtenus 4 commentaires s'imposent :

- 1) Les voltampérométries cycliques ont été réalisées pour de très faibles vitesses soit 1 V/h, soit 0,277 mV/s.
- 2) Les valeurs en grammes sont normalisées à la masse de matériau actif (PbO_2) et non à la masse totale de l'électrode avec le collecteur de courant. Nous rappelons que la masse de matériau actif représente 6% ($\pm 3\%$) de la masse totale de l'électrode (c.-à-d. fil + collecteur + pate composite).
- 3) Le collecteur de plomb (grille conventionnelle de batterie acide-plomb) participe aux réactions électrochimiques d'oxydoréduction. En effet, les cyclages n'ont pu être poursuivis au-delà d'une certaine durée à cause de la perte de contact électronique provoquée par la destruction du collecteur suite à sa corrosion en milieu acide sulfurique. Cette limite technique est également à l'origine de la réorientation des travaux de recherche vers la conception d'un collecteur de courant résistant à la corrosion en milieu acide sulfurique, ce qui constitue les chapitres 3 à 5 de ce document.
- 4) Les 3 premiers commentaires ne mettent pas en défaut la validité des interprétations concernant la comparaison des différentes électrodes, et donc des différents matériaux actifs, étant donné que tous les tests ont été effectués dans les mêmes conditions.

Poudres avant modification, (figure 90) – Les poudres non modifiées ; c'est-à-dire la poudre commerciale (Merck), le PbO_2 issue de la synthèse par voie acétate (nano) et celle réalisée par voie nitrate (autoclave) ont été comparées lors de la décharge de l'électrode (figure 90). La vitesse de balayage est volontairement très faible afin d'atteindre un taux maximal de transformations électrochimiques du matériau actif. En effet les processus électrochimiques d'oxydoréduction ont des vitesses cinétiques beaucoup plus faibles que les processus capacitifs qui sont des phénomènes physiques d'adsorption et de désorption à la surface de l'électrode. Malgré cette très faible vitesse de balayage (soit 1V/h), la capacité théorique du PbO_2 n'est pas atteinte. De plus, la capacité expérimentale augmente progressivement due à la formation de nouvelles surfaces actives comme cela a été précédemment expliqué.



³³Figure 90: Quantité de charges, en gramme de matériau actif, mesurée lors de la réduction du PbO₂ en PbSO₄ en fonction du nombre de cycles de décharge de l'électrode. Les cycles ont été réalisés entre 1 et 2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1V par heure. Ces tests concernent les poudres non modifiées ; commerciale (PbO₂ Merck), issue de la synthèse par voie nitrate (PbO₂ sphère creuse) et issue de la synthèse par voie acétate (PbO₂ nano).

L'électrode qui contient la poudre commerciale de PbO₂ (Merck) est utilisée comme référence pour les comparaisons avec les poudres synthétisées ou modifiées au laboratoire. En première observation les capacités totales que peuvent fournir les électrodes composites (figure 90) au bout de 50 cycles de charge et décharge sont de :

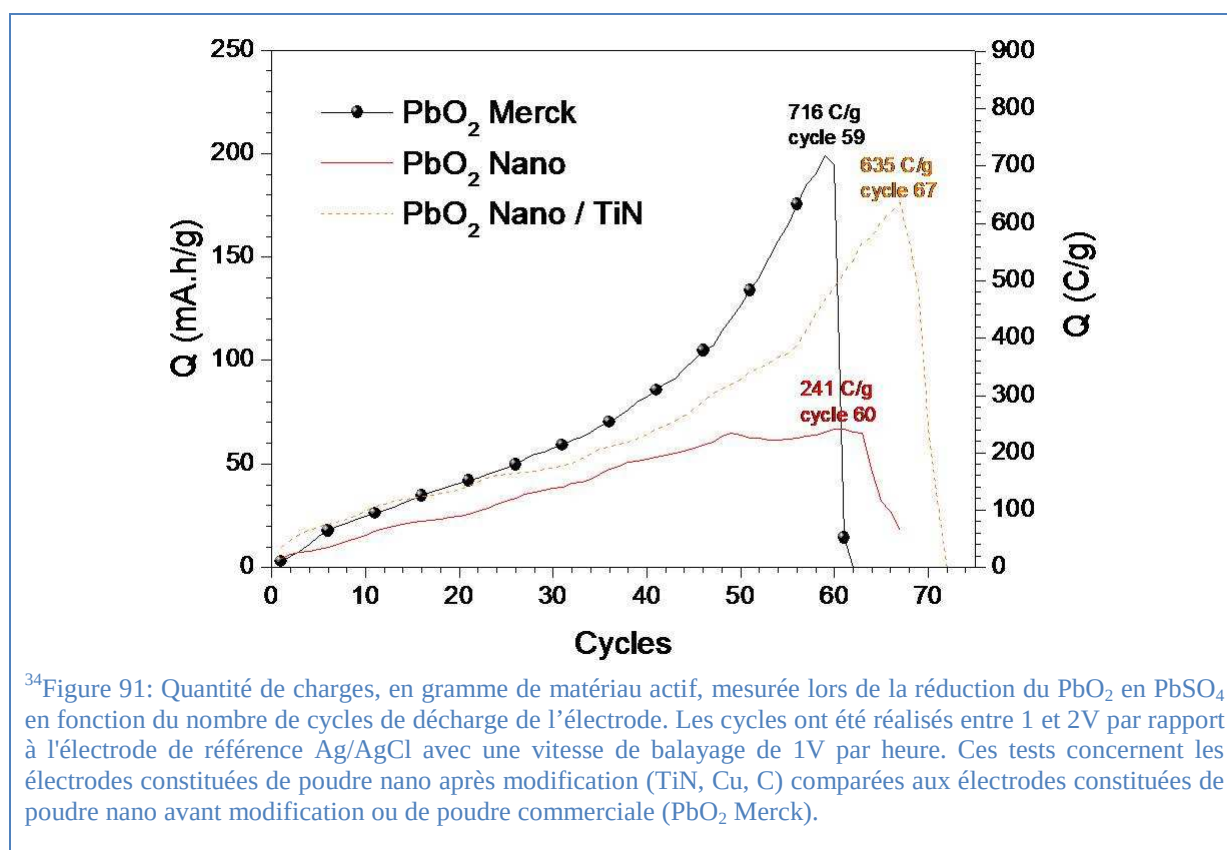
- 456 C/g pour une électrode constituée de poudre de PbO₂ commerciale (Merck),
- 230 C/g pour une électrode constituée de poudre de PbO₂ nano issue de la synthèse par voie acétate.
- 598 C/g pour une électrode constituée de poudre de PbO₂ autoclave (sphères creuse) issue de la synthèse par voie nitrate.

La poudre nanométrique, issue de la synthèse de Morales et al. [210], permet d'atteindre une capacité dont la valeur est égale à la moitié de celle de la capacité de la poudre commerciale (PbO₂ Merck). Alors que la poudre issue de la synthèse hydrothermale, avec cette morphologie particulière de sphères creuses, atteint une capacité dont la valeur est 30% supérieure à celle de la poudre commerciale au 50^{ème} cycle.

³³ Les tests ont été réalisés sur une seule électrode par type de PbO₂. Il n'y a pas eu de test de reproductibilité effectué.

Poudres PbO_2 nano après modification, (figure 91) – Les poudres de PbO_2 nano avant et après modification par pulvérisation cathodique de TiN ont été comparées lors de la décharge de l'électrode (figure 91).

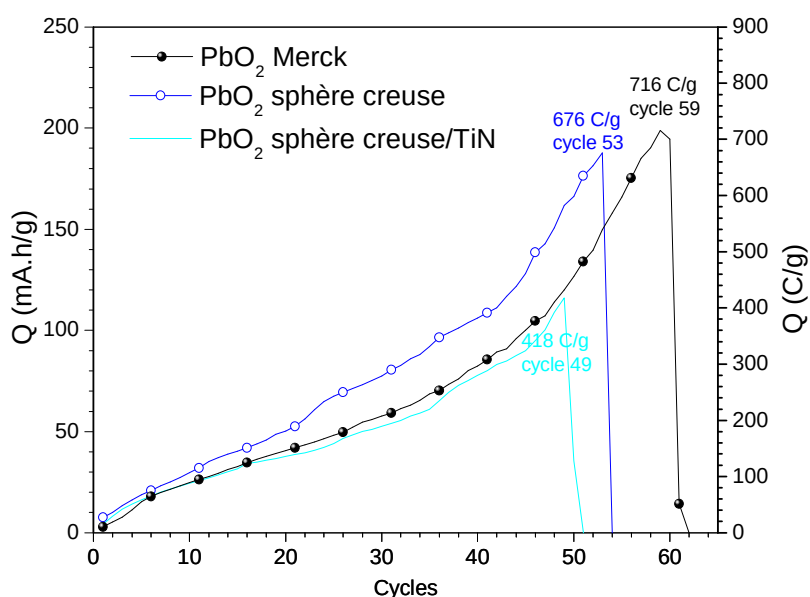
On constate que l'électrode conçue avec de la poudre de PbO_2 modifiée par pulvérisation cathodique de TiN atteint une valeur maximale de capacité 2,6 fois supérieure à celle de l'électrode de PbO_2 nano non modifiée. Il faut cependant être prudent concernant ces premières interprétations sachant que le collecteur en plomb intervient dans les réactions électrochimiques d'oxydoréduction. Ainsi le fait que le PbO_2 nano modifié TiN atteigne un nombre de cycles supérieur aux autres électrodes n'est peut être pas une valeur significative intrinsèquement liée à la modification de la poudre par pulvérisation cathodique de TiN.



Poudres PbO_2 sphères creuses (autoclave) après modification, (figure 92) – Les poudres de PbO_2 sphères creuses modifiées soit après pulvérisation cathodique de TiN, soit après addition de cuivre au cours de la synthèse par voie acétate ont été comparées lors de la décharge de l'électrode (figure 92). Pour le même nombre de cycles, les électrodes constituées

³⁴ Les tests ont été réalisés sur une seule électrode par type de PbO_2 . Il n'y a pas eu de test de reproductibilité effectué.

de micro sphères de PbO₂ modifiées ou non ont des capacités équivalentes voir supérieures à celle de l'électrode constituée de PbO₂ commercial. En effet, jusqu'au cycle 45 (soit après 80 heures de test), les électrodes constituées de microsphères de PbO₂ sans modification et modifiées par ajout de cuivre maintiennent des capacités moyennes supérieures de $32 \pm 19\%$ à celles obtenues pour l'électrode contenant de la poudre de PbO₂ commerciale. Ainsi ces premiers résultats sembleraient indiquer que la synthèse de PbO₂ sous la forme particulière de sphères creuses permettrait d'accroître la capacité du matériau actif.



³⁵Figure 92: Quantité de charges, en gramme de matériau actif, mesurée lors de la réduction du PbO₂ en PbSO₄ en fonction du nombre de cycles de décharge de l'électrode. Les cycles ont été réalisés entre 1 et 2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1V par heure. Ces tests concernent les électrodes constituées de poudre issue de la synthèse en bombe hydrothermale après modification (TiN, Cu, C) comparées aux électrodes constituées de poudre avant modification.

6.3.3.3 Décomposition des réactions électrochimiques lors de la décharge de l'électrode.

En regardant plus attentivement les voltamogrammes des électrodes composites de PbO₂, il a été observé que le pic de courant associé à la réaction de réduction du PbO₂ en PbSO₄ peut être décomposé en deux pics correspondant à deux phénomènes électrochimiques distincts. Cette observation a été constatée systématiquement pour chacun des échantillons testés (Red1 et Red2, figure 93).

³⁵ Les tests ont été réalisés sur une seule électrode par type de PbO₂. Il n'y a pas eu de test de reproductibilité effectué.

Dans la littérature ce phénomène est expliqué de deux façons :

1) **Yan et al.** expliquent que le PbO_2 original consiste en un mélange de phase α et β . Cycles après cycles, les plus petits cristallites vont se réduire préférentiellement en PbSO_4 . Puis lors de l'oxydation suivante, le PbSO_4 formé s'oxyde à son tour en $\beta\text{-PbO}_2$. Ce qui implique que le dioxyde de plomb qui cristallise dans la phase α diminue alors que la proportion de phase β augmente avec le nombre de cycles.

Le pic de plus haut potentiel correspond à la phase $\beta\text{-PbO}_2$ et augmente avec le nombre de cycles. Tandis que le pic de plus faible valeur de potentiel diminue au cours du cyclage de l'électrode. Ces travaux ont été présentés pour expliquer le dysfonctionnement prématuré des batteries plomb-acide dont la cause serait une transformation trop rapide de la phase α du matériau actif en $\beta\text{-PbO}_2$ [219].

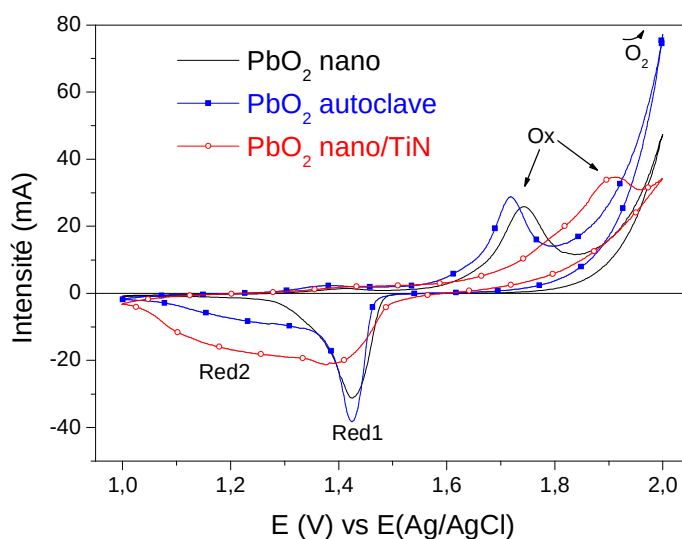


Figure 93: Voltampérogrammes d'électrodes constituées à 10% de PTFE, à 20% de noir de carbone, et 70% de PbO_2 . Les voltampérogrammes sont effectués entre 1V et 2V par rapport au potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1V par heure.

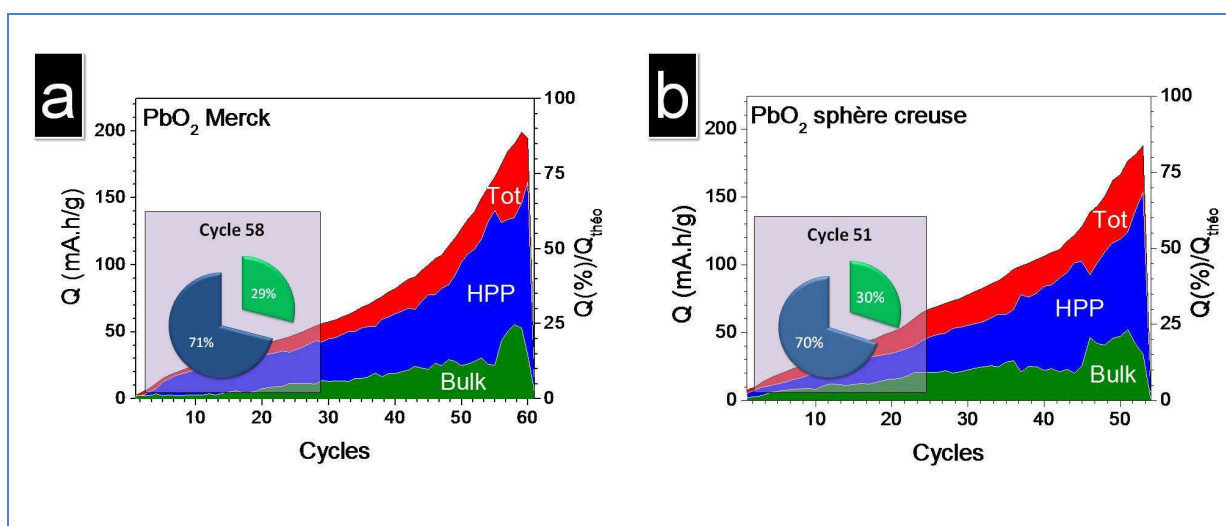
2) **Devilliers et al.** [97] sont en désaccord avec les travaux de Yan et al. [219]. Devilliers et al. ont aussi observé ce phénomène que ce soit pour du PbO_2 diphasiques (α et β) [97] ou pour du PbO_2 constitué uniquement de la phase β [77] et ceci avec différents types de collecteurs de courant. Étant donné que la phase α n'a pas été détectée dans tous les cas, il est peu probable que le pic observé aux plus fortes valeurs de potentiel soit lié à la transformation de la phase α en la phase β .

Devilliers et al. expliquent que le pic observé à un potentiel plus élevé est lié à la réaction de réduction en PbSO₄, du PbO₂ issue de l'oxydation du PbSO₄ au cycle précédent (Red1, figure 93). Tandis que le pic observé à un potentiels plus faible correspond à la réduction en PbSO₄ du PbO₂ n'étant pas intervenu dans les précédentes réactions électrochimiques (Red2, figure 93). Le pic à bas potentiel correspond ainsi au PbO₂ original, soit aux nouvelles surfaces de PbO₂ découvertes au fur et à mesure du cyclage et de la réorganisation du matériau actif à la surface de l'électrode.

Étant donné que la plupart de nos échantillons, c'est-à-dire tous à l'exception du PbO₂ synthétisé par voie hydrothermale, cristallisent uniquement dans la phase β -PbO₂, nous retenons préférentiellement l'hypothèse établie par Devilliers et al. [97]. Partant de ce postulat, chacun des pics correspondant à la réduction de PbO₂ en PbSO₄ ont été décomposés en deux pics que l'on nomme « *Bulk* » (matériau actif original) et « *HPP* » (high potential peak) pour chacun des balayages cathodiques et ce pour chaque échantillon testé.

Ainsi le pic *Bulk* correspond à la quantité de charge associée à la réduction de la poudre de PbO₂ initiale n'étant pas encore intervenue dans les réactions électrochimiques au cours des cycles de charge et décharge précédents (Red2, figure 93).

Et le pic *HPP* correspond à la décharge associée à la réduction du PbO₂ lors de l'oxydation du PbSO₄ en PbO₂ au cycle précédent (Red1, figure 93).



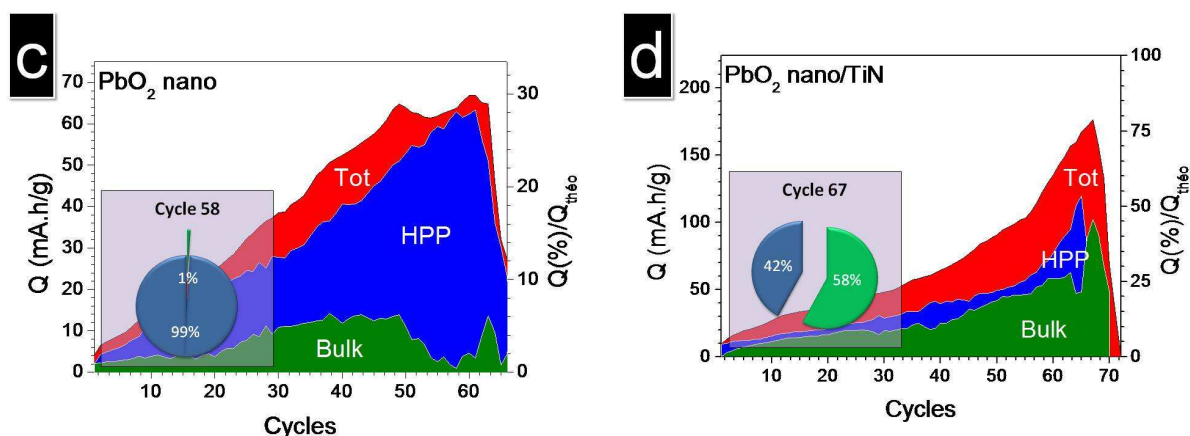


Figure 94 : Décomposition des quantités de charges, en gramme de matériau actif, mesurée lors de la réduction du PbO_2 en PbSO_4 en fonction du nombre de cycles de décharge de l'électrode. Les cycles ont été réalisés entre 1 et 2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1V par heure. Ces tests concernent les électrodes constituées de poudre PbO_2 Merck commerciale (a), PbO_2 sphère creuse (b), PbO_2 nano avant (c) et après dépôt de TiN (d).

Les aires des pics *Bulk* et *HPP* correspondent à la quantité de charge de la réduction du PbO_2 en PbSO_4 , (équation 50). La somme des aires de ces 2 pics est égale à la quantité totale de charges intervenant dans la réaction de réduction du PbO_2 en PbSO_4 (aire rouge, figure 94).

Les ordonnées des figures 94a à 94d indiquent à droite la quantité de charge mesurée par gramme de matériau actif (PbO_2 initiale). À gauche, le pourcentage de la quantité de charge mesurée est représenté. Le maximum de 100% correspond à la capacité théorique du PbO_2 , soit 224 mA.h/g (équation 52). On observe que :

- La proportion totale de la capacité mesurée de la poudre de PbO_2 Merck (commerciale) a atteint 89% de la capacité théorique calculée pour la masse de matériau actif utilisé pour la préparation de l'électrode (figure 94a).
- La proportion totale de la capacité mesurée de la poudre de PbO_2 sphère creuse (synthèse hydrothermale) a atteint 84% de la capacité théorique calculée pour la masse de matériau actif utilisé pour la préparation de l'électrode. Ce qui est équivalent comparé à la poudre commerciale (figure 94b).
- La proportion totale de la capacité mesurée de la poudre de PbO_2 nano (synthèse acétate) a atteint 30% de la capacité théorique calculée pour la masse de matériau actif utilisé pour la préparation de l'électrode, soit 3 fois moindre comparée à la poudre commerciale. Cette différence de capacité observée peut être expliquée par la présence des impuretés détectées en diffraction des rayons X (figure 83). Ces impuretés diminuent la proportion de

masse de matériau actif utilisé (PbO₂) lors de la préparation de l'électrode. Ces impuretés peuvent influencer les transformations électrochimiques du matériau actif lors des cycles de charge et décharge (figure 94c).

- La proportion totale de la capacité mesurée de la poudre de *PbO₂ nano TiN* (après recouvrement de TiN par pulvérisation cathodique) a atteint 79% de la capacité théorique calculée pour la masse de matériau actif utilisé pour la préparation de l'électrode, soit 2,5 fois plus comparées à la poudre *PbO₂ nano* sans recouvrement de TiN. La capacité atteinte par la poudre de *PbO₂ nano* recouvert de TiN atteint quasiment la valeur de la capacité de la poudre commerciale alors que les poudres avant et après modification de TiN ont des diagrammes de diffraction identiques. Ainsi nous en déduisons que la faible capacité mesurée pour la poudre de *PbO₂ nano* n'est pas principalement lié à la présence d'impuretés (figure 94d).

Les encarts des figures 94a à 94d représentent la proportion des participations nommées *Bulk* (vert) et *HPP* (bleu) **au maximum de la quantité de charge totale mesurée**. Pour connaître la proportion des participations nommées *Bulk* et *HPP* au maximum de la quantité de charge totale calculée pour la masse de matériau actif utilisé pour la préparation de l'électrode, il suffit très simplement de lire directement l'ordonné de droite sur chacun des graphiques principaux de la figure 94a à 94d. Ainsi, **par rapport à la quantité de charge totale mesurée** lors de la réduction du PbO₂ en PbSO₄, il a été observé :

- Au 58^{ème} cycle de l'électrode composée de poudre commerciale (figure 94, a), 29% du PbO₂ total mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux participe à la capacité de l'électrode, donc 71% du PbO₂ mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux auraient déjà été utilisé dans les réactions électrochimiques précédentes.

- Au 51^{ème} cycle de l'électrode composée de poudre *PbO₂ sphère creuse* (figure 94, b), 30% du PbO₂ total mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux participe à la capacité de l'électrode. Donc 70% du PbO₂ mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux auraient déjà été utilisé dans les réactions électrochimiques précédentes. C'est-à-dire que cette poudre à un comportement similaire à la poudre commerciale concernant les différentes contributions électrochimiques.

- Au 58^{ème} cycle de l'électrode composée de poudre *PbO₂ nano* (figure 94, c), 1% du PbO₂ total mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux participe à la capacité de l'électrode. Soit 99% du PbO₂ mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux auraient déjà été utilisé

dans les réactions électrochimiques précédentes. C'est-à-dire que la quasi-totalité de la matière active serait déjà intervenue dans les phénomènes électrochimiques d'oxydoréductions. Ce qui suggère que l'aspect nanométrique des particules n'est probablement plus conservé au bout d'un certain nombre de cycles à cause du phénomène d'agglomération des particules dû à l'expansion du matériau lors de la réduction du dioxyde de plomb en PbSO_4 . En effet si à l'origine nous considérons que les particules de PbO_2 nano sont plus petites comparées aux autres particules des autres poudres alors leur surface développée est plus grande. Ce qui entraîne une sulfatation plus aisée des particules et donc plus importante.

- Au 67^{ème} cycle de l'électrode composée de poudre issue de la synthèse par voie acétate modifiée par recouvrement de TiN (figure 94, d), 58% du PbO_2 mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux participe à la capacité de l'électrode. Soit 42% du PbO_2 mesuré et issue des grains de matériau actif initiaux auraient déjà été utilisés dans les réactions électrochimiques précédentes. C'est-à-dire que plus de la moitié de la matière active n'est pas encore intervenue dans les phénomènes électrochimiques d'oxydoréductions.

Comme il l'a été expliqué précédemment ces 58% de PbO_2 initial correspondent à de nouvelles surfaces de matériau actif découvertes et nouvellement en contact avec l'électrolyte. Ce qui suggère que le TiN n'intervient pas seulement comme additif de conductivité mais semble inhiber le phénomène d'agglomération de particules ou du moins favorise l'isolation des îlots de matériau actif les uns par rapport aux autres. Ces premiers commentaires qui nécessitent plus de résultats expérimentaux afin de confirmer la tendance et affirmer la reproductibilité de ces résultats, nous permettent de proposer l'hypothèse décrite dans le schéma de la figure 85.

6.3.2.2 Observation après cyclage

Après cyclage des électrodes, des tests de caractérisations des poudres ont été effectués. La pâte composite a été récupérée puis rincée par bain ultrasons et ceci plusieurs fois à l'eau déminéralisée. La pâte composite a ensuite été désagrégée dans l'acétone par bain ultrasons pendant plusieurs heures jusqu'à obtention d'une poudre. Cette manipulation a été répétée pour l'ensemble des électrodes ayant subi les tests électrochimiques. Les diagrammes de diffractions X ne sont pas présentés ici. Les phases identifiées après cyclage pour chacun des échantillons correspondent essentiellement au sulfate de plomb.

À la suite des caractérisations physico-chimiques après cyclage, un cas particulier a attiré notre attention. L'électrode, composée de la poudre issue de la synthèse hydrothermale, contient des particules de dimension et de forme identiques à celles des microsphères de PbO₂ initialement synthétisée. En effet des agrégats de particules sphériques de 6 µm de diamètre moyen ont été retrouvés en très petite quantité (figure 95, b).

La figure 95 illustre ces deux observations. La formation d'agrégat après cyclage met en évidence l'agglomération des particules de PbO₂, en milieu acide sulfurique, au cours du cyclage électrochimique dans un fonctionnement de type batterie. Cette constatation a déjà été établit par de nombreux auteurs [22, 25, 29, 115] et nous en avons déjà discuté au chapitre premier.

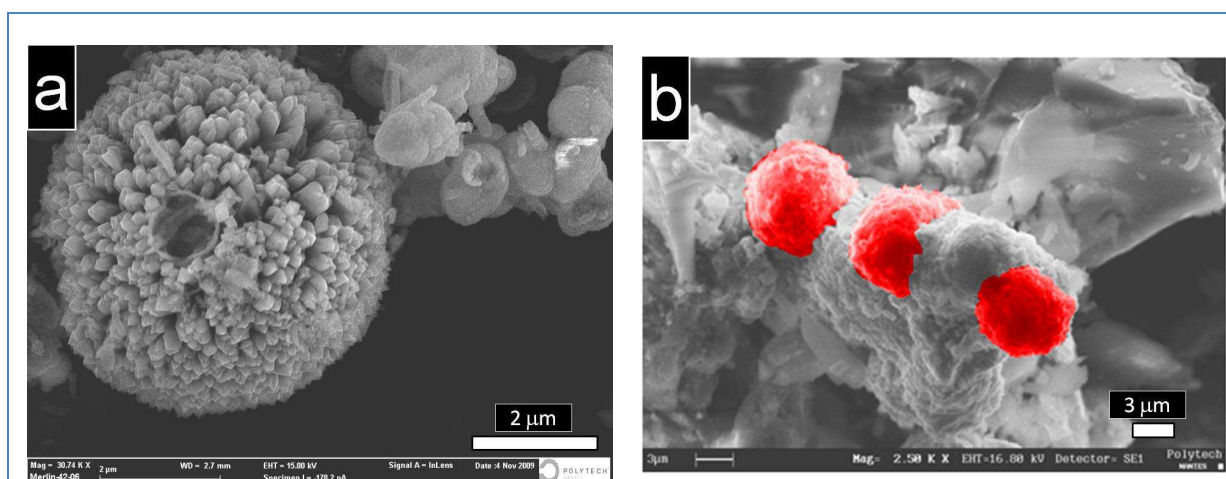


Figure 95: Micrographie de la poudre de PbO₂ synthétisé par voie hydrothermale avant (a) et après (b) 54 cycles, soit 108 heures, dans 3M H₂SO₄ entre 1 et 2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 1 V/heure.

Le second constat est de retrouver des particules de même forme et de même dimension. Même si ce cas est très dilué considérant l'ensemble des particules de poudre observée après cyclage, cela signifie que l'architecture originale de certaines particules ne s'est pas effondrée. Il semble alors probable que les phénomènes d'agglomérations se déroulant à l'extérieur des microsphères creuses de PbO₂ n'ont pas lieu à l'intérieur de la particule. Car si les parois entraient en contact à l'intérieur de la sphère rien ne garantirait un retour à la forme originale qui est une sphère régulière de même dimension de celles observée avant cyclage.

6.4 Conclusion et discussion

Deux synthèses de PbO_2 ont été réalisées suivant les précédents travaux de Morales et al. [210] et de Xi et al. [211]. Avec la poudre commerciale de chez Merck, ces 3 poudres nous ont servi de précurseurs à l'obtention de poudres modifiées par voie chimique ou par pulvérisation cathodique. Morales et al. ont utilisé la poudre synthétisée par voie acétate pour effectuer des tests électrochimiques comme électrode positive d'une batterie acide-plomb.

Finalement 8 différents types de poudres de PbO_2 ont été testés en électrochimie sous forme de pâte composite dans de l'acide sulfurique 3 M, entre 1 et 2V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

Les premiers résultats obtenus montrent que :

- L'effet de la nanostructuration du matériau actif (PbO_2) n'améliore en rien la capacité maximale atteinte par l'électrode comparé à des électrodes composées de poudres commerciales de plus haute cristallinité, (figure 90). Perret et al. [116] avaient déjà constaté ce phénomène lors du cyclage de nanofils de PbO_2 en milieu acide sulfurique. Ils avaient ainsi observé qu'après quelques cycles de charge et décharge l'organisation tridimensionnelle et la forme des nanofils n'était plus conservées.
- La nanostructuration des particules de PbO_2 semble disparaître rapidement au cours du cyclage, (figure 94, c).
- La mise en forme particulière des microsphères creuses de PbO_2 conduit à une amélioration de $32 \pm 19\%$ de la capacité maximale atteinte par l'électrode comparé à des électrodes composées de poudres commerciales, (figure 90).
- Le gain de capacité de l'électrode composée de poudre issue de la synthèse hydrothermale peut s'expliquer par une meilleure accessibilité de l'électrolyte au matériau actif (figure 95).
- Il est possible que la pulvérisation de TiN soit une solution pour prévenir l'agglomération des particules par formation d'un *core-shell* autour des particules ou autour d'ensemble de particules de PbO_2 , (figure 94, d).

Même si leurs performances suscitent de l'intérêt. Les procédés de mise en œuvre des poudres PbO_2 sphères creuses et les poudres recouvertes de TiN sont des méthodes qui ne permettent pas de produire de très gros volumes de matériau. Mais surtout ces méthodes

aboutissent à des matériaux de haute valeur ajoutée à cause des dispositifs expérimentaux utilisés tels que l'utilisation d'autoclave ou de bâtis pour la pulvérisation cathodique.

Il convient de préciser que les tests détaillés dans ce chapitre 6 ont été réalisés en début de thèse (4 premiers mois). Ils ont permis de mettre en évidence la corrosion des collecteurs de courant en plomb utilisés traditionnellement dans les batteries acide plomb commerciales. La corrosion des grilles de plomb a donc conduit à l'optimisation du collecteur de courant lui-même. Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit concernent essentiellement l'amélioration des propriétés anticorrosives des collecteurs de courant en plomb pour des applications de type batterie.

Les poudres présentées dans ce chapitre 6 et synthétisées en début de thèse n'ont pu être testées aux limites de leurs performances car les collecteurs de courants plomb/PANI ont été élaborés à la fin des travaux. Il reste encore à définir le dispositif électrochimique de test (plaque, grille, adhérence collecteur matériau actif, composition de la pâte composite, montage sous pression...)

Concernant la pâte composite, le téflon semble être un bon candidat comme adjuvant mécanique (plastifiant) car sa tenue chimique et son comportement mécanique restent excellent en milieu acide sulfurique. La très grande difficulté pour le solubiliser après des tests électrochimiques de plus de 130 heures dans l'acide sulfurique 3 M en témoigne.

En revanche il s'avère que le choix de noir de carbone comme adjuvant de conductivité électronique ne soit pas judicieux pour une utilisation électrochimique, en particulier dans les conditions d'utilisation de l'électrode positive d'une batterie acide plomb. En effet, lors d'essais de mise au point de collecteur composite carbone/plomb/PANI, nous avons observé que lorsque le carbone est au contact de l'électrolyte acide et qu'il est soumis à des potentiels trop positifs (c.-à-d. 2 V/Ag-AgCl), le carbone se délamine, se désagrège et finit en solution. Ceci est dû à la très faible surtension d'oxygène sur le carbone, soit autour d'un volt par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. À cause de l'oxydation du carbone en milieu acide sulfurique pour des potentiels supérieurs à 1 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, il paraît peu envisageable d'utiliser le carbone comme additif à l'électrode positive pour le système PbC®.

Maintenant il existe d'autres conducteurs électroniques de très bonne résistance électrochimique qu'il doit être possible d'utiliser comme adjuvant tel que l'Ebonex®, c'est-à-

dire la phase Magnéli conductrice de l'oxyde de titane non stœchiométrique : $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, ($\chi\text{Ti}_4\text{O}_7 = \chi\text{Ti}_5\text{O}_9 = 1000 \text{ S/cm}$ à 25°C , [220]).

Finalement d'autres pistes ont été très succinctement initiées et ne sont pas présentées dans ce manuscrit. Ainsi l'ajout de cuivre en très faible quantité lors de la synthèse de PbO_2 par voie hydrothermale a été envisagé afin d'augmenter la conductivité par dopage. Les premiers résultats montrent que cette modification conduit à des particules de morphologie particulière (figure 96) et dont les performances en cyclage sont comparables à ceux du PbO_2 sphère creuse.

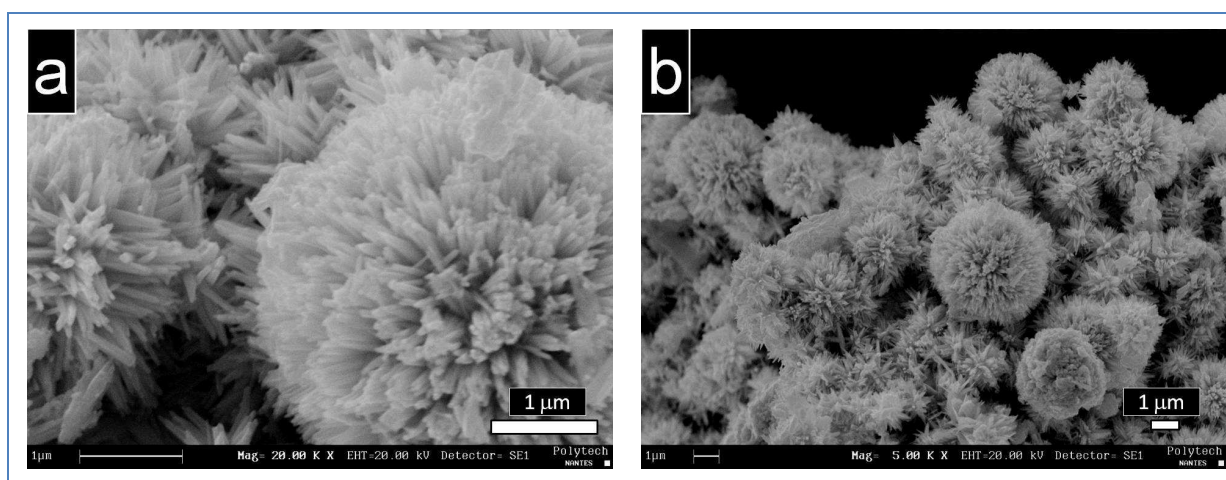


Figure 96 : Cliché MEB des particules de PbO_2 obtenues par synthèse hydrothermale, en présence de nitrate de cuivre, dans un autoclave de 300 ml rempli à 100 ml, pour une durée de synthèse de 15 heures à 90°C .



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Apports technologiques et perspectives

Apports technologiques

Les travaux conduits et synthétisés dans ce manuscrit n'ont pas abouti à la mise au point finale de l'électrode positive idéale pour les batteries plomb-acide et PbC®. Beaucoup d'efforts de recherche sont encore nécessaires afin d'obtenir le système hybride plomb carbone « clé en main ». En revanche, ces travaux ont mené à la conception d'un collecteur de courant en plomb résistant à la corrosion en solution d'acide sulfurique. Plusieurs méthodes sont détaillées afin de comprendre la formation, l'organisation, les propriétés électrochimiques et le mode de fonctionnement de la couche protectrice formée.

De plus, ce manuscrit détaille des avancées scientifiques dans des domaines distincts et surtout pouvant être appliquées à d'autres technologies :

- La préparation de surface du plomb par polissage électrochimique,
- L'aniline et ses propriétés inhibitrices de corrosion en solution,
- La polyaniline et ses propriétés anticorrosives,
- La fonctionnalisation de surface par greffage à partir du sel de p-phenylènediazonium,
- La synthèse et la modification de poudres de PbO₂.

Le **polissage électrochimique du plomb** a été étudié. Premièrement, cette technique représente une alternative intéressante pour les métaux ductiles dont la préparation de surface est difficile par voie mécanique à cause de l'inclusion de particules d'abrasifs. Deuxièmement, l'amélioration des propriétés anticorrosives du plomb ainsi préparé utilisé dans une solution d'acide sulfurique a été constatée et détaillée au chapitre 4 de ce manuscrit.

Les **propriétés anticorrosives de l'aniline** dissoute en milieu acide sulfurique ont été étudiées par polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les travaux du chapitre 3 de ce manuscrit, permettent de conclure que l'aniline est un inhibiteur de corrosion dans ce type de solution pour la réaction d'oxydation du plomb en sulfate de plomb. Ceci permet d'expliquer comment il est possible de polymériser électrochimiquement la polyaniline à la surface du plomb pour des potentiels et dans un milieu où le métal forme des produits de corrosions isolants.

Une **méthode reproductible d'électropolymérisation de la polyaniline sur plomb** a été mise au point au chapitre 4 pour la conception de collecteur de courant en milieu acide sulfurique. La nature composite de la couche de passivation formée ($\text{Pb/PbO.PbSO}_4/\text{PANI}$) a été étudiée, ainsi que ses propriétés anticorrosives après des tests de stabilité en solution d'acide sulfurique. Ces résultats indiquent que ce type d'électrode conduit à une diminution de 95% de la densité de courant de corrosion du plomb. Ce type de matériau peut être utilisé comme collecteur de courant dans des batteries plomb-acide ou PbC®.

Dans le chapitre 5, les **greffages chimique et électrochimique de groupements aminophényles à la surface du plomb** ont été étudiés. La modification de la surface du plomb par greffage permet de favoriser la polymérisation du polymère de polyaniline au détriment de la passivation du métal en milieu acide sulfurique. La technique de greffage à partir d'un sel de diazonium permet d'obtenir des couches monophasées de nature organique en surface. Le revêtement obtenu a été caractérisé par MEB, XPS et FTIR et ces performances en corrosion ont été mesurées en solution d'acide sulfurique. Ces résultats indiquent que ce type d'électrode peut être utilisé comme collecteur de courant dans des batteries plomb-acide ou PbC®. Ce chapitre illustre la possibilité de former un film de polyaniline à la surface du plomb en milieu acide sulfurique sans aboutir à une passivation simultanée du plomb pendant la phase de polymérisation électrochimique. Cette étude peut inspirer d'autres travaux pour l'élaboration de matériaux composites métal / polymère en conditions agressives.

La **synthèse et la modification de poudres de PbO_2** ont été étudiées au chapitre 6. Ces poudres ont été utilisées comme matériaux actifs d'électrode en solution d'acide sulfurique. Les premiers résultats obtenus montrent que l'effet de la nanostructuration n'améliore pas la capacité maximale atteinte par l'électrode et semble disparaître rapidement au cours du cyclage. La mise en forme particulière des microsphères creuses de PbO_2 conduit à une amélioration de 32% de la capacité maximale atteinte par l'électrode comparée à des électrodes composées de poudres commerciales de dioxyde de plomb. Même si leurs performances suscitent de l'intérêt, les procédés de mise en œuvre des poudres PbO_2 sphères creuses et des poudres recouvertes de TiN sont des méthodes qui ne permettent pas de produire de très gros volumes de matériau. Mais surtout ces méthodes aboutissent à des matériaux de haute valeur ajoutée à cause des dispositifs expérimentaux utilisés tel que l'utilisation d'autoclave ou de bâti pour la pulvérisation cathodique.

Perspectives

La mise au point du matériau Pb-PANI résistant à la corrosion en solution d'acide sulfurique peut conduire à la production de collecteurs de courant avec des géométries variées (Ex : grilles, plaques, tubes, cylindres) pour une application de type batterie plomb-acide ou PbC®.

Des suggestions pour la mise en forme de pâte composite ont été proposées en conclusion du chapitre 6. Ces propositions consistent à l'association de matériaux électrochimiquement résistants aux conditions d'utilisation dans une batterie de type plomb-acide ou PbC®, soit une pâte composée d'un liant organique (ex : téflon®) pour la tenue mécanique, d'un conducteur électronique (Ex : Ebonex®), et d'un matériau actif (ex : PbO₂ micro sphère creuse recouvert de TiN).

Beaucoup de choses sont envisageables pour l'obtention d'une batterie complète. Les principaux paramètres qu'il est nécessaire de maîtriser pour l'aboutissement de ce projet sont :

- La réalisation de collecteur composite plus léger : Carbone / plomb / PANI afin d'augmenter la puissance et l'énergie spécifique du système comme il a été expliqué en introduction (réduction de la masse des collecteurs de courant).
- L'optimisation de l'interface matière active collecteur,
- La conception d'un dispositif sous pression, ses avantages et ses inconvénients,
- L'équilibre des capacités spécifiques des deux électrodes (carbone activé et PbO₂) du système PbC® dont les comportements électrochimiques sont différents. Cet équilibre dépend principalement du type de PbO₂ utilisé.
- La possibilité de garder une « réserve » de matériau actif pour les électrodes positives (PbO₂) dans le cas du système hybrides.

Les idées sont multiples, le temps qui m'a été imparti s'est écoulé. Je souhaite que mes notes soient utiles à quelqu'un dans le futur et que cette personne prenne autant de plaisir que j'ai pu en prendre à jouer cette partie sur un terrain dont les limites semblent dépasser l'horizon du chercheur. Car ces limites me semblent se déplacer continuellement au fur et à mesure des progrès scientifiques.



ANNEXES

Annexe 1

Répartition des masses dans une batterie plomb-acide

Batterie totale 100% (23Kg), [221].							
Acide (12 kg) 52%						Sèche (11 kg)	
			Plaques (10,5 kg) 95 %			Carter et visserie (550 g) 5%	
		Plaques (-) (5,7 kg) 55%			Plaques (+) (4,7 kg) 45%	Si géométrie identique ³⁶ . Batterie acide plomb Batterie PbC®	
Grilles 31%		Pb 69%		Grilles 35%	PbO ₂ 65%		
Grilles 83%		C 17%		Grilles 35%	PbO ₂ 65%		

Tableau 19 : Répartitions des masses dans une batterie plomb-acide.

Soit dans le cas d'une batterie acide-plomb :

La borne (-) une participation de 8% : $(((((100\% \times 48\%) \times 95\%) \times 55\%) \times 31\%)) = 8\%$

La borne (-) une participation de 7% : $(((((100\% \times 48\%) \times 95\%) \times 45\%) \times 35\%)) = 7\%$

La participation totale des grilles collectrices de courant est de 15%.

Soit dans le cas d'une batterie PbC® :

La borne (-) une participation de 8% : $(((((100\% \times 48\%) \times 95\%) \times 55\%) \times 83\%)) = 21\%$

La borne (-) une participation de 7% : $(((((100\% \times 48\%) \times 95\%) \times 45\%) \times 35\%)) = 7\%$

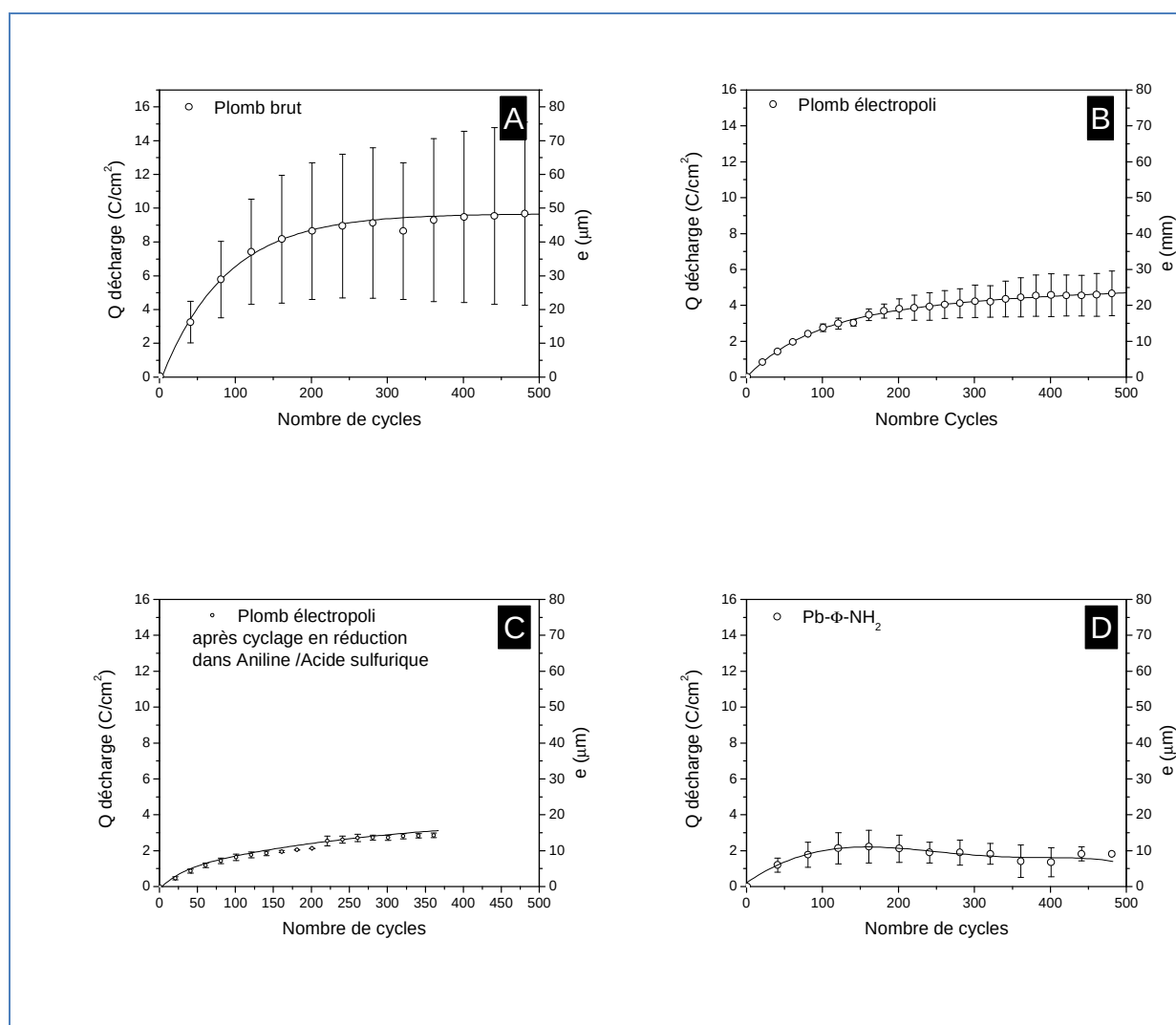
La participation totale des grilles collectrices de courant est de 28%.

³⁶ Les géométries des plaques positives et négatives ne sont pas identiques.

Annexe 2

Résumé des tests de stabilité des électrodes Pb, Pb-PANI, Pb- Φ NH₂, Pb- Φ NH-PANI.

Chaque échantillon est cyclé 500 fois ($\approx$ 50 heures) entre 0 et 1,6 V/E_{MMS} dans l'acide sulfurique à 1,5 M avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. La décharge de chaque cycle correspondant à la réduction de PbO₂ en PbSO₄ est calculée. Pour chaque série de mesure, la moyenne des valeurs mesurées est calculées (cercles noirs), la tendance de ces résultats est affinée (courbe noir), et les écarts types aux valeurs moyennes par rapport à l'ensemble des échantillons d'une même population sont calculés (segments verticaux).



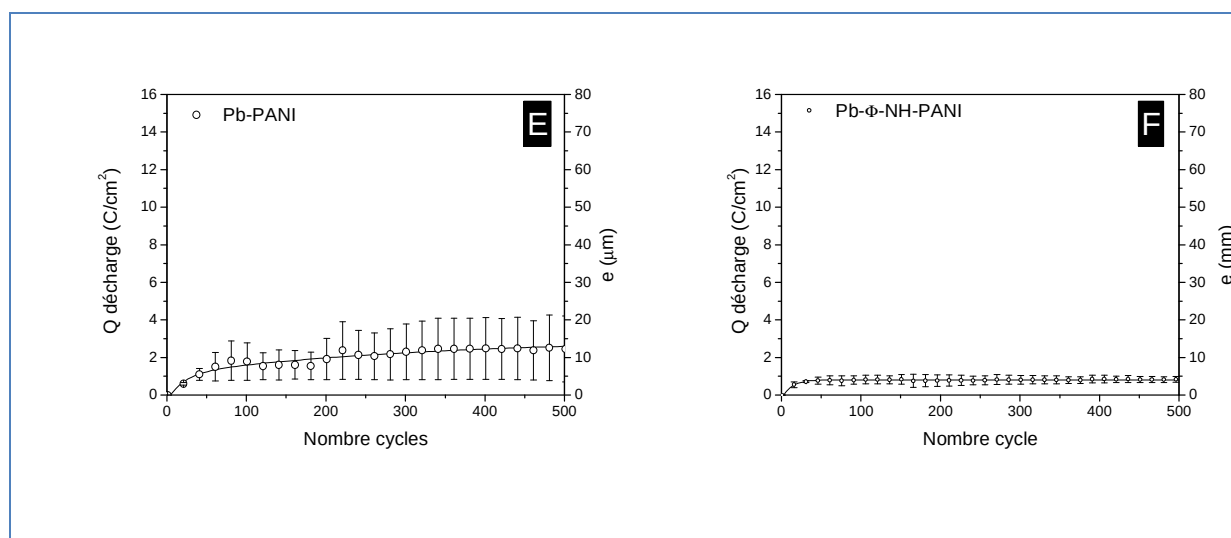


Figure 97 : Résumé des tests de stabilité des électrodes Pb, Pb-PANI, Pb-ØNH₂, Pb-ØNH-PANI.

Commentaires

Les résultats obtenus pour les surfaces de plomb brut sans aucune modification sont très versatiles d'un échantillon à un autre (figure 97, A).

Les résultats obtenus pour les échantillons de plomb électropoli modifié par greffage avec le sel de paraphénylène diazonium (Pb-Ø-NH₂, figure 97, D) ainsi que ceux obtenus avec les échantillons de plomb électropoli après électropolymérisation de PANI (Pb-PANI, figure 97 E) sont un peu plus reproductifs.

Les résultats obtenus pour les surfaces de plomb électropoli sans aucune modification sont très reproductibles jusqu'à 200 cycles (figure 97, B). Puis ils varient davantage après 200 cycles, ceci est certainement lié à réarrangement de la surface au bout d'un certain temps et la perte structurelle de la couche formée pendant le polissage électrochimique.

Finalement, les résultats obtenus pour les échantillons de plomb électropoli modifiés par greffage électrochimique puis polymérisation de PANI après greffage sont très reproductibles sur toute la durée du test (Pb-Ø-NH-PANI, figure 97, F).

Des tests long cyclage ont été effectués sur des échantillons de plomb électropoli sans aucune modification. Ces échantillons sont tout d'abord cyclé 10 fois dans la solution de polymérisation (0,5M aniline + 1,5M acide sulfurique) entre -1,5 V/E_{MMS} et 0 V/E_{OCP} à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Après ce traitement et rinçage, les échantillons sont cyclé 500 fois entre 0 et 1,6 V/E_{MMS} dans l'acide sulfurique seul avec une vitesse de balayage de 10 mV/s (figure 97, C). Ces résultats sont très reproductibles pour toute la durée du test.

La tendance générale des courbes obtenues est que la décharge (la quantité de matière concernée par les phénomènes électrochimiques de réduction) augmente avec le nombre de cycle. Elle augmente rapidement avant les 200 premiers cycles et très rapidement pour les premiers cycles. Après 200 cycles, la valeur de la décharge se stabilise et tend vers une valeur limite. La diminution de la profondeur de corrosion est certainement lié à la nature de la couche de passivation formée au cours du cyclage et dépendant des propriétés de conductivité électrique (compacité, nature chimique) et ionique (porosité).

Population	Plomb brut	Plomb électropoli	Plomb électropoli avec prétraitement	Pb-Ø-NH ₂	Pb-Ø-NH-PANI	Pb-PANI
Q (C/cm ²)	9,9	4,7	3,6	1,7	0,8	2,5
%	100	47	36	17	8	25

Tableau 20 : Charge liée à la réduction du PbO₂ en PbSO₄ au 500^{ème} cycle.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Disponible sur: <http://www.axionpower.com>
- [2] S.A Kazaryan, G.G. Kharisov, S.V. Litvinenko et V.I Koganb, "Self-Discharge Related to Iron Ions and its Effect on the Parameters of HES PbO₂ H₂SO₄ C Systems", *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(8), p. A751-A759.
- [3] W. G. Pell et B. E. Conway, "Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes", *J. Power Sources*, 2004, **136**(2), p. 334-345.
- [4] R. Kötz et M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(15-16), p. 2483-2498.
- [5] N. Yu, L. Gao, S. Zhao et Z. Wang, "Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor", *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(14), p. 3835-3841.
- [6] N. Yu et L. Gao, "Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor", *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(1), p. 220-222.
- [7] A. Burke, "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology", *J. Power Sources*, 2000, **91**, p. 37 - 50.
- [8] S. Abaci, K. Pekmez, N. Pekmez et A. Yildiz, "Electrocatalysis of polyaniline formation by PbO₂ in acetonitrile", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**(4), p. 599-605.
- [9] M. Schlesinger et M. Paunovic, "Modern Electroplating 4th edition", John Wiley et Sons., New York, 2000.
- [10] K. M. Surendra, H. Bellie, A. G. Shaik, C. Dinesh, C. Trivedi et K. S. Ashok, "High Specific-Energy Lead-Acid Batteries Through Organic Metals", *Electrochem. Solid State Lett.*, 2005, **8**(7), p. A353-A356.
- [11] P. Perret, "Nanostructuration du dioxyde de plomb pour applications dans les supercapacités électrochimiques hybrides", thèse, *Université du Québec à Montréal, Université de nantes*, 2009, p. 155.
- [12] P. 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), p. 4424-4434.

- [13] P. Kurzweil, "Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery - The genesis of the first practical rechargeable battery", *J. Power Sources*, 2010, **195**(10), p. 4424-4434.
- [14] G. Dillenseger, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours", thèse, *Université de Montpellier*, 2004, p. 195.
- [15] X. Bourgoïn, "Élaboration et caractérisation physico-chimique de nanocomposites plomb/céramique pour batteries acides", thèse, *Université Henri Poincaré Nancy 1*, 2007, p. 185.
- [16] F. Storck, "Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur", thèse, *Université Pierre et Marie Curie Paris 6*, 2008, p. 155.
- [17] F. Karoui, "Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques", thèse, *INP Grenoble*, 2007, p. 185.
- [18] S. Laruelle, S. Grugeon-Dewaele, L. Torcheux et A. Delahaye-Vidal, "The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery", *J. Power Sources*, 1999, **77**(1), p. 83-89.
- [19] P. Rüetschi, "Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries", *J. Power Sources*, 2004, **127**(1-2), p. 33-44.
- [20] R. K. Bullock, "The electromotive force of the lead-acid cell and its half-cell potentials", *J. Power Sources*, 1991, **35**, p. 197-223.
- [21] R. C. Weast et M. J. Astle, "Handbook of chemistry and physics 61st edition", 1980-1981.
- [22] S. Atlung et T. Jacobsen, "On the thermodynamics of the agglomerate-of-spheres' model for the PbO₂ electrode", *J. Power Sources*, 1997, **66**, p. 147-150.
- [23] E. Bashtavelova et A. Winsel, "The PbO, agglomerate-of-spheres: investigation of four grid materials", *J. Power Sources*, 1997, **67**, p. 93-103.
- [24] H. Höpfinger et A. Winsel, "Elasticity and electrical properties of porous bodies described as an agglomerate-of-spheres", *J. Power Sources*, 1995, **55**, p. 143-152.
- [25] S. Zhang et D. Edwards, "Three-dimensional conductivity model for porous electrodes in lead acid batteries", *J. Power Sources*, 2007, **172**, p. 957-961.
- [26] M. Miyake, "JCPDS 00-083-1720", *Am. Mineral.*, 1978, **63**, p. 506.
- [27] R. Hill, "JCPDS 00-037-0517", *J. Power Sources*, 1983, **9**, p. 55.
- [28] P. Antonio et A. Santoro, "JCPDS 00-073-0851", *Acta Crystallogr.*, 1980, **Sec. B**(36), p. 2394.
- [29] C. Armenta-Deu et T. Donaire, "Determination of an ageing factor for lead/acid batteries. - 1. Kinetic aspects", *J. Power Sources*, 1996, **58**, p. 123-133.

Bibliographiques

- [30] E. Gyenge, J. Jung, S. Splinter et A. Snaper, "High specific surface area, reticulated current collectors for lead-acid batteries", *J. Appl. Electrochem.*, 2002, **32**, p. 287-295.
- [31] A. Delmastro et M. Maja, "Some Characteristics of PbO₂ Doped with Various Elements", *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**(12), p. 2756 - 2760.
- [32] P. Ruetschi et R. T. Angstadt, "Anodic Oxidation of Lead at Constant Potential", *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**(12), p. 1323-1330.
- [33] D. Pavlov et N. Iornadov, "Growth Processes of the Anodic Crystalline Layer on Potentiostatic Oxidation of Lead in Sulfuric Acid", *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**(9), p. 1103 - 1109.
- [34] J. J. Lander, "Further Studies on the Anodic Corrosion of Lead in H₂SO₄ Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 1956, **103**(1), p. 1-8.
- [35] Disponible sur: <http://www.museumboerhaave.nl/>
- [36] H.I. Becker, "Low voltage electrolytic capacitor", U.S. Patent, 2,800,616, 1957.
- [37] C. Largeot, "Développement de supercondensateurs carbone/carbone: relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active", thèse, *Université de Toulouse*, 2009, p. 191.
- [38] A. J. Bard et L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [39] P. L. Taberna, "Étude et amélioration de supercondensateurs carbone/carbone en électrolyte organique", thèse, *Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*, 2002, p. 184.
- [40] H. L. F. Helmholtz, "Études sur les couches électriques limites", *Ann. Physik*, 1879, **243**(7), p. 337-496.
- [41] H. L. F. Helmholtz, "Lois de la distribution physique des courants électriques dans les conducteurs et applications aux expériences électriques", *Ann. Physik*, 1853, **165**(6), p. 211-233.
- [42] G. Gouy, *J. Phys. Radium*, 1910, **9**, p. 457.
- [43] D. L. Chapman, "A contribution to the theory of electrocapillarity", *Phil. Mag.*, 1913, **25**, p. 475.
- [44] O. Stern, *Z. Electrochem.*, 1924, **30**, p. 508.
- [45] D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, p. 903.
- [46] B. E. Conway, V. Birss et J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors", *J. Power Sources*, 1997, **66**(1-2), p. 1-14.
- [47] D. Pavlov, V. Naidenov et S. Ruevski, "Influence of H₂SO₄ concentration on lead-acid battery performance H-type and P-type batteries", *J. Power Sources*, 2006, **161**, p. 658-665.

- [48] P. Simon, "Les supercondensateurs à double couche électrochimique", *GALERNE 2009, "Matériaux pour l'énergie"*, Amiens, 2009.
- [49] P. T. Moseley, "Lead/acid battery myths", *J. Power Sources*, 1996, **59**(1-2), p. 81-86.
- [50] P. T. Moseley, "Improving the valve-regulated lead-acid battery", *J. Power Sources*, 2000, **88**(1), p. 71-77.
- [51] P. T. Moseley, "Positive plate additives", *J. Power Sources*, 1997, **64**(1-2), p. 47-50.
- [52] k. Naoi et P. Simon, "New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical", *Interface*, 2008, **17**(1), p. 34.
- [53] F. Moser, L. Athouël, O. Crosnier, F. Favier, D. Bélanger et T. Brousse, "Transparent electrochemical capacitor based on electrodeposited MnO₂ thin film electrodes and gel-type electrolyte", *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(6), p. 1259-1261.
- [54] E. Macheaux, T. Brousse, D. Bélanger et D. Guyomard, "Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides", *J. Power Sources*, 2007, **165**(2), p. 651-655.
- [55] D. Bélanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribe et S. Gottesfeld, "Characterization and Long-Term Performance of Polyaniline-Based Electrochemical Capacitors", *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(8), p. 2923-2929.
- [56] K. Kalinathan, D. P. DesRoches, X. Liu et P. G. Pickup, "Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities", *J. Power Sources*, 2008, **181**(1), p. 182-185.
- [57] J. R. Miller, "A brief history of supercapacitors", *BEST, autumn*, 2007, p 61-78.
- [58] A.I. Belyakov et O.G. Dasko, PCT/RU97/00353, 1997.
- [59] J.M. Volfkovich, 2006.
- [60] J. P. Zheng, "The Limitations of Energy Density of Battery-Double-Layer Capacitor Asymmetric Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(4), p. A484 - A492.
- [61] T. Brousse, M. Toupin et D. Bélanger, "A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(4), p. A614 - A622.
- [62] T. Brousse, P. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, . Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger et P. Simon, "Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor", *J. Power Sources*, 2007, **173**(1), p. 633-641.
- [63] A. Burke et M. Miller, "Supercapacitor Technology – Present and Future", *Advanced Capacitor World Summit 2006*, San Diego, California, 2006.
- [64] D. Pavlov, I. Balkanov et P. Rachev, "Orthorhombic PbO Formation during the Discharge of Lead Acid Batteries PbO₂ Active Mass", *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**(10), p. 2390-2398.

[65] Disponible sur: <http://www.labatscience.com/>

[66] A. Winsel, E. Voss et U. Hullmeine, "The aggregate-of-spheres "Kugelhaufen" model of the PbO₂/PbSO₄ Electrode", *J. Power Sources*, 1990, **30**(1-4), p. 209-226.

[67] A. Czerwinski, M. Zelazowska, M. Grden, K. Kuc, J. D. Milewski, A. Nowacki, G. Wojcik et M. Kopczyk, "Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions", *J. Power Sources*, 2000, **85**(1), p. 49-55.

[68] R. Amadelli, A. De Battisti, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov et A. B. Velichenko, "Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared", *Electrochim. Acta*, 2000, **46**(2-3), p. 341-347.

[69] 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, **185**(1), p. 559-565.

[70] M. Fleischmann et M. Liler, "The anodic oxidation of solutions of plumbous salts. Part 1.—The kinetics of deposition of -lead dioxide from acetate solutions", *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, p. 1370-1381.

[71] R. D. Prengaman, "Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing", *J. Power Sources*, 2001, **95**, p. 224-233.

[72] H. Warlimont, T. Hofmann et K. Jobst, "Superior corrosion properties and reduced cost of lead-acid batteries using electroformed grids", *J. Power Sources*, 2005, **144**(2), p. 486-493.

[73] M. A. Kiani, M. F. Mousavi, S. Ghasemi, M. Shamsipur et S. H. Kazemi, "Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution", *Corros. Sci.*, 2008, **50**(4), p. 1035-1045.

[74] K. Rajendra Prasad et N. Munichandraiah, "Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization", *Synth. Met.*, 2001, **123**(3), p. 459-468.

[75] Bahram Cheraghi, Ali Reza Fakhari, Shahin Borhani et Ali Akbar Entezami, "Chemical and electrochemical deposition of conducting polyaniline on lead", *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **626**(1-2), p. 116-122.

[76] 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, **136**(2), p. 366-371.

[77] D. Devilliers, M. T. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac et N. Lequeux, "Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide", *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **573**(2), p. 227-239.

[78] A. H. Ras et J. F. v Staden, "Electrodeposition of PbO₂ and Bi-PbO₂ on Ebonex", *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, p. 313-319.

[79] D. Devilliers, M.T. Dinh, E. Mahé, D. Krulic, N. Larabi et N. Fatouros, "Behaviour of Titanium in Sulphuric Acid - Application to DSAs -", *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2006, **9**, p. 221-232.

- [80] D. Devilliers, T. Baudin, M. T. Dinh Thi et E. Mahe, "Selective electrodeposition of PbO₂ on anodised-polycrystalline titanium", *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(14), p. 2369-2377.
- [81] D. Devilliers, M. T. Dinh Thi, E. Mahe et Q. Le Xuan, "Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes", *Electrochim. Acta*, 2003, **48**(28), p. 4301-4309.
- [82] E. Mahe et D. Devilliers, "Surface modification of titanium substrates for the preparation of noble metal coated anodes", *Electrochim. Acta*, 2001, **46**(5), p. 629-636.
- [83] J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult et P. Marcus, "Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy", *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**(21), p. 5645-5651.
- [84] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal et E. Mahe, "Structure and composition of passive titanium oxide films", *Mater. Sci. Eng., B*, 1997, **47**(3), p. 235-243.
- [85] N. Munichandraiah et S. Sathyanarayana, "Insoluble anode of α -lead dioxide coated on titanium for electrosynthesis of sodium perchlorate", *J. Appl. Electrochem.*, 1988, **18**(2), p. 314-316.
- [86] N. Munichandraiah et S. Sathyanarayana, "Kinetics and mechanism of anodic oxidation of chlorate ion to perchlorate ion on lead dioxide electrodes", *J. Appl. Electrochem.*, 1987, **17**(1), p. 33-48.
- [87] N. Munichandraiah et S. Sathyanarayana, "Insoluble anode of porous lead dioxide for electrosynthesis: preparation and characterization", *J. Appl. Electrochem.*, 1987, **17**(1), p. 22-32.
- [88] Seo et Yong-Jin, "A study on the correlation between electrochemical corrosion and chemical mechanical polishing performance of W and Ti film", *Microelectron. Eng.*, 2007, **84**(12), p. 2769-2774.
- [89] D. M. Lenz, M. Delamar et C. A. Ferreira, "Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel", *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **540**, p. 35-44.
- [90] D. Landolt, P. F. Chauvy et O. Zinger, "Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: fundamental aspects and new developments", *Electrochim. Acta*, 2003, **48**(20-22), p. 3185-3201.
- [91] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S. P. Hannula, A. Leyland et A. Matthews, "Corrosion performance of some titanium-based hard coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 1991, **49**(1-3), p. 489-495.
- [92] E. Sosa, G. Carreno, C. Ponce-de-Leon, M. T. Oropeza, M. Morales, I. Gonzalez et N. Batina, "Lead deposition onto fractured vitreous carbon: influence of electrochemical pretreated electrode", *Appl. Surf. Science*, 2000, **153**(4), p. 245-258.
- [93] A. Czerwinski et M. Zelazowska, "Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (RVC)", *J. Power Sources*, 1997, **64**, p. 29-34.
- [94] A. Czerwinski et M. Zelazowska, "Electrochemical behavior of lead deposited on reticulated vitreous carbon", *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **410**(1), p. 55-60.

- [95] Y. Chen, B. Chen, X. Shi, H. Xu, W. Shang, Y. Yuan et L. Xiao, "Preparation and electrochemical properties of pitch-based carbon foam as current collectors for lead acid batteries", *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(5), p. 2245-2249.
- [96] Y. Jang, N. J. Dudney, T. N. Tiegs et J. W. Klett, "Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries", *J. Power Sources*, 2006, **161**(2), p. 1392-1399.
- [97] D. Devilliers, B. Devos et H. Groult, "Dimensionally Stable PbO₂ Electrodes for Lead Acid Batteries", *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2007, **10**, p. 187-193.
- [98] B. N. Grgur, V. Ristic, M. M. Gvozdenovic, M. D. Maksimovic et B. Z. Jugovic, "Polyaniline as possible anode materials for the lead acid batteries", *J. Power Sources*, 2008, **180**(1), p. 635-640.
- [99] S. K. Martha, B. Hariprakash, S. A. Gaffoor et A. K. Shukla, "Lead-acid cells with polyaniline-coated negative plates", *J. Appl. Electrochem.*, 2006, **36**(6), p. 711-722.
- [100] M. Raghavan et D. C. Trivedi, "Use of polyaniline in lead acid battery", *Synth. Met.*, 2001, **119**(1-3), p. 285-286.
- [101] S K Martha, Hariprakash, S A Gaffoor, D C Trivedi et A K Shukla, "A low-cost lead-acid battery with high specific-energy", *J. chem. sciences*, 2006, **118**(1), p. 93 - 98.
- [102] M. Kraljic, K. Kvastek, V. Horvat-Radosevic et Lj Duic, "Poly(ortho-ethoxyaniline) in corrosion protection of stainless steel", *Corros. Sci.*, 2007, **49**(6), p. 2567-2580.
- [103] M. Kraljic, Z. Mandic et Lj Duic, "Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings", *Corros. Sci.*, 2003, **45**(1), p. 181-198.
- [104] D. Sazou, "Electrodeposition of ring-substituted polyanilines on Fe surfaces from aqueous oxalic acid solutions and corrosion protection of Fe", *Synth. Met.*, 2001, **118**(1-3), p. 133-147.
- [105] 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), p. 3690 - 3695
- [106] P. J. Kinlen, D. C. Silverman et C. R. Jeffreys, "Corrosion protection using polyaniline coating formulations", *Synth. Met.*, 1997, **85**(1-3), p. 1327-1332.
- [107] A. Yagan, N. Ö. Pekmez et A. Yildiz, "Electrochemical synthesis of poly(N-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance", *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(16), p. 5242-5251.
- [108] A. Yagan, N. Pekmez et A. Yildiz, "Investigation of protective effect of poly(N-methylaniline) coatings on iron in various corrosive solutions", *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**(16-17), p. 7339-7345.
- [109] 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), p. B12-B16.

- [110] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, N.N. Dinh et N.N. Toan, "Polyaniline Layer for Iron Protection in Sulfate Medium", *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**(3), p. 995-998.
- [111] B. Wessling, "Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals", *Synth. Met.*, 1997, **85**(1-3), p. 1313-1318.
- [112] R. Gasparac et C. R. Martin, "Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by polyaniline", *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(8), p. B138-B145.
- [113] D.W. DeBerry, "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating", *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**, p. 1022-1026.
- [114] J. Hernaez, A. Pardo et M. Aja, "Improved Metallographic Preparation of Lead Electropolishing", *Metallogr.*, 1986, **19**, p. 5-17.
- [115] E. Bashtavelova et A. Winsel, "Paste structure and its influence on the agglomerate-of-spheres parameters of the PbO₂ electrode", *J. Power Sources*, 1995, **53**(1), p. 175-183.
- [116] P. Perret, T. Brousse, D. Bélanger et D. Guay, "Electrochemical Template Synthesis of Ordered Lead Dioxide Nanowires", *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(8), p. A645-A651.
- [117] J.M. Beswick, "Metallographic preparation of lead by ion beam machining", *Prat. Metall.*, 1972, **9**, p. 587-591.
- [118] D. Landolt, "Fundamental aspect of electropolishing", *Electrochim. Acta*, 1986, **32**(1), p. 1-11.
- [119] D. Pavlov, G. Petkova et T. Rogachev, "Influence of H₂SO₄ concentration on the performance of lead-acid battery negative plates", *J. Power Sources*, 2008, **175**(1), p. 586-594.
- [120] P. K. Rajendra et N. Munichandraiah, "Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization", *Synth. Met.*, 2001, **123**(3), p. 459-468.
- [121] D. Pech, T. Brousse, D. Bélanger et D. Guay, "EQCM study of electrodeposited PbO₂: Investigation of the gel formation and discharge mechanisms", *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(28), p. 7382-7388.
- [122] R. Castaing, "Advances in electronics and electron physics. 13 Edts", Masson, C., New York, 1960.
- [123] Disponible sur: <http://www.xpsdata.com/>
- [124] Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr>
- [125] J.J. Bessot, "Dépôt par pulvérisation cathodique", *Les techniques de l'ingénieurs*, M 1 657.
- [126] L. Ceccheto, "Réalisation et étude de films minces de polyaniline en tant que couche de protection anti-corrosion d'alliages base aluminium", thèse, *Université Joseph Fourier Grenoble*, 2004, p. 143.

- [127] D. Devilliers, "Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques", *Les techniques de l'ingénieur*, K830v2.
- [128] M. Stern et A. L. Geary, "Electrochemical Polarization", *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**(1), p. 56-63.
- [129] J. Creus, H. Mazille et H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques", *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **130**(2-3), p. 224-232.
- [130] E. Hür, G. Bereket et Y. Sahin, "Anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-toluidine), and poly(aniline-co-2-toluidine) coatings on stainless steel", *Curr. Appl. Phys.*, 2007, **7**(6), p. 597-604.
- [131] D.P. Le, Y. H. Yoo, J. G. Kim, S. M. Cho et Y. K. Son, "Corrosion characteristics of polyaniline-coated 316L stainless steel in sulphuric acid containing fluoride", *Corros. Sci.*, 2009, **51**(2), p. 330-338.
- [132] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. Millet et B. Normand, "Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, 2006, **51**(19), p. 4011-4018.
- [133] Y. Chen, T. Hong, M. Gopal et W. P. Jepson, "EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions", *Corros. Sci.*, 2000, **42**(6), p. 979-990.
- [134] T. Hong, Y. H. Sun et W. P. Jepson, "Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS", *Corros. Sci.*, 2002, **44**(1), p. 101-112.
- [135] W. Villamizar, M. Casales, J. G. Gonzales-Rodriguez et L. Martinez, "An EIS study of the effect of the pedant group in imidazolines as corrosion inhibitors for carbon steel in CO₂ environments", *Mater. Corros.*, 2006, **57**(9), p. 696-704.
- [136] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion", *Les techniques de l'ingénieur*, COR 1 005.
- [137] F. M. Donahue et K. Nobe, "Theory of Organic Corrosion Inhibitors", *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**(9), p. 886-891.
- [138] A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad et B. Saidani, "Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3% NaCl solution", *Desalination*, 2009, **249**(2), p. 466-474.
- [139] S. Vishwanatham et P.K. Sinha, "Corrosion protection of N80 steel in HCl by condensation products of aniline and phenol", *Anti-Corros. Method Mater*, 2009, **56**(3), p. 139 - 144.
- [140] M. A. Quraishi et Sudhish Kumar Shukla, "Poly(aniline-formaldehyde): A new and effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid", *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **113**(2-3), p. 685-689.
- [141] Jaime H. Henríquez-Román, Luis Padilla-Campos, Maritza A. Páez, José H. Zagal, María A. Rubio, Carmen M. Rangel, Juan Costamagna et Gloria Cárdenas-Jirón, "The influence of aniline and its derivatives on the corrosion behaviour of copper in acid solution: a theoretical approach", *J. Mol. Struct.*, 2005, **757**(1-3), p. 1-7.

- [142] K. F. Khaled et N. Hackerman, "Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid", *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(3), p. 485-495.
- [143] R.T. Vashi, S.A. Desai, V.A. Champaneri et R.N. Patel, "Chloroanilines as corrosion inhibitors for zinc in nitric acid", *J. Indian Chem. Soc.*, 2005, **82**(8), p. 739 - 742.
- [144] L. T. Sein, Y. Wei et S. A. Jansen, "Corrosion inhibition by aniline oligomers through charge transfer: a DFT approach", *Synth. Met.*, 2004, **143**(1), p. 1-12.
- [145] K. F. Khaled et N. Hackerman, "Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions", *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**(3), p. 949-960.
- [146] E. E. Abd El Aal, W. Zakria, A. Diab et S.M. Abd El Haleem, "Anodic dissolution of nickel in acidic chloride solutions", *J. Mater. Eng. Perf.*, 2003, **12**(2), p. 172 - 178.
- [147] S. Feliu, J. C. Galván et M. Morcillo, "The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel", *Corros. Sci.*, 1990, **30**(10), p. 989-998.
- [148] I. Thompson et D. Campbell, "Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates", *Corros. Sci.*, 1994, **36**(1), p. 187-198.
- [149] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances", *Les techniques de l'ingénieur*, PE 2 210.
- [150] Y. J. Tan, S. Bailey et B. Kinsella, "An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)", *Corros. Sci.*, 1996, **38**(9), p. 1545-1561.
- [151] D.C. Trivedi, "Polyanilines", *Handbook of organic Conductive Molecules and Polymers: Vol.2 Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties.*, 1997, **2**, p. 504-572.
- [152] S. Mu, C. Chen et J. Wang, "The kinetic behavior for the electrochemical polymerization of aniline in aqueous solution", *Synth. Met.*, 1997, **88**(3), p. 249-254.
- [153] E. Naudin, "Caractérisation Physico-Chimique des composants d'une Supercapacité Electrochimique à Base de Polymères Conducteur", thèse, *Université de Montréal*, 2001, p. 203.
- [154] S. Abaci, K. Pekmez, T. Hökelek et A. Yildiz, "Investigation of some parameters influencing electrocrystallisation of PbO₂", *J. Power Sources*, 2000, **88**(2), p. 232-236.
- [155] T. S. Travina et Yu A. Mukhin, "Electrical and optical properties of titanium dioxide films", *Russ. Phys. J.*, 1966, **9**(6), p. 40-43.
- [156] A. Rahy et D. J. Yang, "Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers", *Mater. Lett.*, 2008, **62**(28), p. 4311-4314.
- [157] H. Bejbouji, "Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques", thèse, *Université Hassan premier*, 2009, p. 165.

- [158] F.X. Perrin, "Revêtements anticorrosion obtenus par polymérisation électrochimique", *Les techniques de l'ingénieur*, M 1 720.
- [159] D. Tallman, G. Spinks, A. Dominis et G. Wallace, "Electroactive conducting polymers for corrosion control", *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **6**(2), p. 73-84.
- [160] G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace et D. Tallman, "Electroactive conducting polymers for corrosion control", *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **6**(2), p. 85-100.
- [161] W-H. Kao, S. L. Haberichter et K. R. Bullock, "Corrosion Resistant Coating for a Positive Lead/Acid Battery Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**(11), p. L105-L107.
- [162] T. A. Skothein, R. L. Elsembaumer et J. R. Reynolds, "Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers", *Handbook of conducting Polymers*, 1998, p. 881-921.
- [163] D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaja et N. Iordanov, "Dependence of the Composition of the Anodic Layer on the Oxidation Potential of Lead in Sulfuric Acid", *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**(3), p. 316 - 319.
- [164] A. Giovani, J. Aguirre et S. Biaggio, "Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films", *Electrochim. Acta*, 1998, **44**(4), p. 633-642.
- [165] C. N. Sayre et D. M. Collard, "Electrooxidative Deposition of Polypyrrole and Polyaniline on Self-Assembled Monolayer Modified Electrodes", *Langmuir*, 1996, **1997**(13), p. 714 - 722.
- [166] W. Zou, W. Wang, B. He, M. Sun et Y. Yin, "Supercapacitive properties of hybrid films of manganese dioxide and polyaniline based on active carbon in organic electrolyte", *J. Power Sources*, 2010, **195**(21), p. 7489-7493.
- [167] Q. Qin, J. Tao et Y. Yang, "Preparation and characterization of polyaniline film on stainless steel by electrochemical polymerization as a counter electrode of DSSC", *Synth. Met.*, 2010, **160**(11-12), p. 1167-1172.
- [168] W-S. Huang, B. D. Humphrey et A. G. MacDiarmid, "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1986, **82**, p. 2385.
- [169] D. E. Stilwell et S.-M. Park, "Electrochemistry of Conductive Polymers", *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**(10), p. 2491-2496.
- [170] Disponible sur: <http://www.xpsdata.com/xpsdata.htm>
- [171] C. D. Wagner, W. M Riggs, L. E. Davis, J.F. Moulder et G. E. Muilenberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1979.
- [172] W. E. Morgan et J. R. Van Wazer, "Binding energy shifts in the x-ray photoelectron spectra of a series of related Group IVa compounds", *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**(7), p. 964-969.

- [173] D. S. Zingg et D. M. Hercules, "Electron spectroscopy for chemical analysis studies of lead sulfide oxidation", *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**(18), p. 1992-1995.
- [174] F. Fusalba et D. Bélanger, "Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline and Polypyrrole from Organic Acidic Medium", *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(42), p. 9044-9054.
- [175] L. Sabbatini, C. Malitesta, E. De Giglio, I. Losito, L. Torsi et P.G. Zambonin, "Electrosynthesised thin polymer films: the role of XPS in the design of application oriented innovative materials", *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1999, **100**, p. 35-53.
- [176] S. Biallozor et A. Kupniewska, "Conducting polymers electrodeposited on active metals", *Synth. Met.*, 2005, **155**(3), p. 443-449.
- [177] D. Pavlov, G. Papazov et V. Iliev, "Mechanism of the Processes of Formation of Lead-Acid Battery Positive Plates", *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**(1), p. 8-19.
- [178] K. Rice Bullock, "The electromotive force of the lead-acid cell and its half-cell potentials", *J. Power Sources*, 1991, **35**, p. 197-223.
- [179] O. Ghodbane, L. Roue et D. Bélanger, "Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process", *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(19), p. 5843-5855.
- [180] G. Chamoulaud et D. Bélanger, "Spontaneous Derivatization of a Copper Electrode with in Situ Generated Diazonium Cations in Aprotic and Aqueous Media", *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, p. 7501-7507.
- [181] T. Breton et D. Bélanger, "Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations", *Langmuir*, 2008, **24**(16), p. 8711-8718.
- [182] H. Nassef, A. Radi et C. O'Sullivan, "Electrocatalytic oxidation of hydrazine at o-aminophenol grafted modified glassy carbon electrode: Reusable hydrazine amperometric sensor", *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **592**(2), p. 139-146.
- [183] S. B. Hall, X. Yang, D. L. Officer, W. J. Belcher et A. K. Burrell, "Glassy Carbon Based Sensors", *Synth. Met.*, 2003, **137**(1-3), p. 1429-1430.
- [184] R. Polsky, J. Harper, D. Wheeler, S. Dirk, D. Arango et S. Brozik, "Electrically addressable diazonium-functionalized antibodies for multianalyte electrochemical sensor applications", *Biosens. Bioelectron.*, 2008, **23**(6), p. 757-764.
- [185] Y. Ikada, "Surface modification of polymers for medical applications", *Biomaterials*, 1994, **15**(10), p. 725-736.
- [186] V. Mevellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel et S. Palacin, "Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media", *Chem. Mater.*, 2007, **19**(25), p. 6323-6330.
- [187] T. L. Xuan, P. Jégou, P. Viel et S. Palacin, "Electro-switchable surfaces for heavy metal waste treatment: Study of polyacrylic acid films grafted on gold surfaces", *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(5), p. 699-703.

- [188] L. T. Xuan, P. Viel, A. Sorin, P. Jegou et S. Palacin, "Electrochemical behaviour of polyacrylic acid coated gold electrodes: An application to remove heavy metal ions from wastewater", *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(25), p. 6089-6093.
- [189] J. Wang, X. Liu, H. Choi et J. Kim, "Conducting Polymer Films Fabricated by Oxidative Graft Copolymerization of Aniline on Poly(acrylic acid) Grafted Poly(ethylene terephthalate) Surfaces", *J. Phys. Chem.*, 2008, **112**(47), p. 14829-14835.
- [190] L. M. Santos, J. Ghilane, C. Fave, P. C. Lacaze, H. Randriamahazaka, L. M. Abrantes et J. C. Lacroix, "Electrografting Polyaniline on Carbon through the Electroreduction of Diazonium Salts and the Electrochemical Polymerization of Aniline", *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(41), p. 16103-16109.
- [191] Peng Liu, Weimin Liu et Qunji Xue, "In situ chemical oxidative graft polymerization of aniline from silica nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **87**(1), p. 109-113.
- [192] W. Yang et B. Ranby, "Radical Living Graft Polymerization on the Surface of Polymeric Materials", *Macromolecules*, 1996, **29**(9), p. 3308-3310.
- [193] B. Corgier et D. Bélanger, "Electrochemical Surface Nanopatterning Using Microspheres and Aryldiazonium", *Langmuir*, 2010, **26**(8), p. 5991-5997.
- [194] M. Toupin et D. Bélanger, "Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations", *Langmuir*, 2008, p.
- [195] C. Gautier, "Développement de supports polythiophène conducteurs pour l'immobilisation d'ADN, la détection électronique de l'hybridation et la libération local de gène", thèse, *Université du Maine*, 2006, p. 216.
- [196] S. Baranton et D. Bélanger, "In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface", *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(23), p. 6961-6967.
- [197] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson et F. Podvorica, "Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion", *Chem. Mater.*, 2005, **17**(15), p. 3968-3975.
- [198] J. Pinson et F. Podvorica, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts", *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, p. 429-439.
- [199] L. Mahfud, D. Ronze, A. Wehrer et A. Zoulalian, "Réduction de l'acide nitreux par une solution aqueuse d'urée ou d'acide sulfamique en vue du traitement des NOx d'un effluent gazeux", *Chem. Eng. J.*, 1998, **70**(2), p. 85-92.
- [200] L. Pauling, "The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of single of atoms", *JACS*, 1932, **54**(9), p. 3570-3582.
- [201] M. Toupin et D. Bélanger, "Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt", *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(14), p. 5394-5401.

- [202] S. Baranton et D. Bélanger, "Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations", *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(51), p. 24401-24410.
- [203] H. Zhou, H. Chen, S. Luo, G. Lu, W. Wei et Y. Kuang, "The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors", *J. Solid State Electrochem.*, 2005, **9**(8), p. 574-580.
- [204] P. R. Hota, R. K. Parida et S. C. Das, "XRD and Thermal Characteristic Studies of Conducting Polymers", *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2009, **28**(3), p. 265 - 278.
- [205] T. Fukuda, H. Takezoe, K. Ishikawa, A. Fukuda, H. S. Woo, S. K. Jeong, E. J. Oh et J. S. Suh, "Ir and Raman studies in three polyanilines with different oxidation level", *Synth. Met.*, 1995, **69**(1-3), p. 175-176.
- [206] F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, H. Schaffer et A. J. Heeger, "Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline", *JACS*, 1987, **109**(12), p. 3677-3684.
- [207] N. E. Bagshaw, "Lead alloys: past, present and future", *J. Power Sources*, 1995, **53**(1), p. 25-30.
- [208] A. Caballero, M. Cruz, L. Hernán, J. Morales et L. Sánchez, "Preparation and characterization of thin electrodes for lead-acid batteries", *J. Power Sources*, 2003, **113**(2), p. 376-381.
- [209] P.N. Bartlett, T. Dunford et M.A. Ghanem, "Templated electrochemical deposition of nanostructured macroporous PbO₂", *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(10), p. 3130-3135.
- [210] J. Morales, G. Petkova, M. Cruz et A. Caballero, "Nanostructured Lead Dioxide Thin Electrode", *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, **7**(4), p. A75-A77.
- [211] G. Xi, Y. Peng, L. Xu, M. Zhang, W. Yu et Y. Qian, "Selected-control synthesis of PbO₂ submicrometer-sized hollow spheres and Pb₃O₄ microtubes." *Inorg. Chem. Comm.*, 2004, **7**(5), p. 607-610.
- [212] P. Antonio et A. Santoro, "Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide", *Acta Crystallogr.*, 1980, **Sec. B**, (36), p. 2394.
- [213] A. I. Zaslavskii et S. S. Tolkachev, "JCPDS 01-072-2440", *Zh. Fiz. Khim.*, 1992, **26**, p. 743.
- [214] White, "JCPDS 00-025-0447", *Mineral. Rec.*, 1970, **1**, p. 75.
- [215] S. PalDey et S. C. Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review", *Materi. Sci. Eng., A*, 2003, **342**(1-2), p. 58-79.
- [216] L. Wang, D. O. Northwood, X. Nie, J. Housden, E. Spain, A. Leyland et A. Matthews, "Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments", *J. Power Sources*, **195**(12), p. 3814-3821.

Bibliographiques

[217] T. Villeger, "Réalisation et optimisation de film de nitrure de titane", manuscrit, *DUT MP2C*, Blois, 2009, p. 57.

[218] B. Bugnet et D. Doniat, "Secondary electrochemical generators of the zinc-anode alkaline type", U.S. Patent, 6,649,305, 2000.

[219] J. H. Yan, W. S. Li et Q. Y. Zhan, "Failure mechanism of valve-regulated lead-acid batteries under high-power cycling", *J. Power Sources*, 2004, **133**(1), p. 135-140.

[220] R. F. Bartholomew et D. R. Frankl, "Electrical Properties of Some Titanium Oxides", *Phy. Rev.*, 1969, **187**(3), p. 828 - 833.

[221] Disponible sur: http://www.ecosolaire.com/produit/11-Batterie_solaire_ACD_1000.aspx