

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université M'HAMED BOUGARA –Boumerdès-  
Faculté des sciences de l'ingénieur



Département : Génie des Procédés Industriel



Mémoire de fin d'étude  
En vue d'obtention du diplôme Master  
Option : Génie des procédés

### Thème

Amélioration des performances de  
la plaque négative de la batterie  
plomb-acide par la polyaniline

Présenté par :  
NAIM Hind

Pr. LOUHAB.K

Professeur UMBB Président

M. HALFAOUI.R

Examineur

Promoteurs

M. AKSAS.H

M. BOUDEIB.N

2015 / 2016

## *Remerciements*

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour achever ce travail.

Merci à ma famille et surtout mon marie et mes parents, on mes remercie pour leur soutien permanent.

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de traitement et mise en forme des polymères en collaboration avec l'Unité d'Accumulateur E.N.P.E.C d'Oued Elsmar Alger, sous la direction de madame **BOUDIEB Naima** Maitre Assistante, Faculté des Sciences, UMBB.

Je remercier madame **BOUDIEB** vivement d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je suis reconnaissante pour ces conseil judicieux, pour sa patience et sa disponibilité, veuillez madame, accepter l'expression de mon profond respect

Je remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail de mémoire. Je remercier **Pr. K. LOUHAB** pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à l'égard de *Monsieur* **R.HALFAOUI**. Et Monsieur **H.AKSAS** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci à Monsieur **DJ. ALIOUCHE** le Directeur de Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères pour leur conseil scientifique.

Je souhaite spécialement remercier **Mr Z. MAOUCHE** le Directeur de la E.N.P.E.C qui ma permis m'accepter dans l'unité ainsi de réalisé la préparation de l'électrode négative .Je remercié également l'équipe de laboratoire de contrôle qualité (Malika, Nadia, Naima).

Je souhaite également remercier **Mr. F.HAMIDOUCH** et Melle. **NADIA** pour leurs aides dans la synthèse et l'analyse technique du polymère.

A la fin, je tiens à remercier également tous les enseignants et le personnel technique et administratif de l'UMBB et en particulier ceux de Département de Chimie.



Dédicace

J'aimerai bien dédier ce modeste travail à mon  
cher père « **Mouhamed salah** » et à ma chère mère  
« **rabiaa** »

Aucun mot ne serait exprimer mon respect et, mon amour et ma  
considération, que le DIEU les protège et puisse-t-il rendre fier  
de moi

A mon marie : Khaled

A mes enfants : Wail et Imad

A mes sœurs : Khaoula, KHansa,  
Hana, Samia, Khira, Farida, Amana

A mes frères: Zaki, Abdo, younes, Amine et djalil

A Khiro, Rachid

A mes tentes Lila, Samia et Fadila A toute la famille

Et

A mes chères amis 'Nadia et Khadidja, Romaissa'

Hind

## Sommaire

REMERCIEMENT	
DEDICACES	
Liste d'abréviation	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I: généralités sur les batteries au plomb.....	3
I.1.Définition de la batterie au plomb .....	3
I.2.Historique .....	4
I.3.Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui .....	4
I.4.Constitution de la batterie au plomb-acide ouvert .....	6
I.4.1. L'électrode positive .....	7
I.4.2. L'électrode négative .....	9
I.4.3. Séparateurs .....	9
I.4.4. Electrolyte .....	9
I.4.5.Expandeurs .....	10
I.5. Principe de fonctionnement de la batterie au plomb-acide .....	10
I.5.1. Principales réactions en charge/décharge .....	10
I.5.2 Degrés d'oxydation du plomb .....	12
I.6. Les différents types de la batterie au plomb en fonction de leur usage .....	14
I.6.1.Batterie de démarrage .....	14
I.6.2.Batterie de traction .....	14
I.6.3.1. Batteries « tubulaires » .....	14
I.6.3.2. Batterie à recombinaison de gaz (batterie VRLA) .....	15
I.6.3.3. Batterie « gel » .....	15
I.6.3.4. Batterie AGM .....	15
I.6.4.1.Batterie ouverte .....	16
I.6.4.2.Batterie étanche .....	16
I.7. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb .....	17
I.7.1. La fabrication des électrodes .....	17
I.7.2.Préparation de la grille .....	17
I.7.3. Préparation de l'oxyde de plomb .....	18
I.7.4.Préparation de la pâte .....	18
I.7.5.Empattages des grilles .....	18
I.7.6.Mûrissage des plaques et séchage .....	19
I.7.7. L'assemblage .....	19
I.7.8. L'imbibition ou imprégnation des plaques .....	20
I.7.9. La formation .....	20
I.8. Problèmes et usure des batteries au plomb .....	23
I.8.1 Stratification .....	23
I.8.2.Sulfatation .....	23

I.8.3.Perte de masse .....	23
I.8.4.Corrosion .....	24
I.8.5.Gazage et perte d'eau .....	24
I.9. problèmes de la plaque négative .....	24
I.10. Corrosion de la grille .....	25
I.11. Différentes fins de vie, dues au processus de corrosion, apparaissent alors .....	25
I.12. Formation de $PbSO_4$ .....	26

## Chapitre II : La polyaniline

II.1. Les différentes structures de la polyaniline .....	27
II.2. Synthèse .....	30
II.2.1. Synthèse chimique .....	30
II.2.2. Synthèse électrochimique .....	31
II.3.Mécanisme de conduction de la polyaniline .....	32
II.3.1. Conduction électronique .....	32
II.3.2. Dopage de la polyaniline .....	32
II.4. Mécanisme de maintien de l'état de passivation des métaux .....	34
II.5. Les applications des polymères conducteurs .....	36

## Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 Produit chimiques et matériels utilisés .....	38
III.2. Synthèse de polyaniline .....	39
III.3. Préparation des plaques négative .....	39
III.3.1.Fabrication industrielle des plaques (sans modification) .....	39
III. 3.1.1. Préparation de l'oxyde de plomb .....	39
III. 3.1.2. Fabrication des grilles .....	40
III. 3.1.3.Fabrication de la pâte.....	40
III. 3.1.4. Empâtage des grilles de collecteurs .....	42
III. 3.1.5.Le curing .....	42
III. 3.1.6.Formation .....	42
III. 3.2. Fabrication des électrodes négatives modifiées .....	43
III.4. Montage expérimentale .....	44
III.4.1. Chaîne de mesure électrochimique .....	44
III.4.2. Cellule électrochimique .....	44
III.4.3.Préparation des électrodes du travail .....	44
III.4.3.1. Préparation de l'électrode de plomb (99.98 %) .....	44
III.4.3.2. Préparation de la plaque négative .....	44
III.4.4. Electrode de référence .....	45
III.4.5. Electrode auxiliaire .....	45
III.4.6. L'électrolyte .....	45
III.5. Techniques expérimentales utilisées .....	45
III.5.1. Techniques de caractérisation de la polyaniline .....	45
III.5.1.1. Caractérisation par IRTF .....	45
III. 5.1.2. Caractérisation par UV-Visible .....	46

III .5.1.3. Analyse thermogravimétrique .....	46
III .5.1.4. Caractérisation microscopie électronique à balayage (MEB) .....	46
III.5.2. Techniques électrochimiques .....	46
III.5.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert .....	47
III.5.2.2. Courbes de polarisation .....	47
III.5.2.2. 1. Méthode de la résistance de polarisation .....	48
III.5.2.2. 2. Mesures de polarisation (Tafel) .....	49
III.5.2.2. 3. Voltampérométrie linéaire .....	49
III.5.2.3. Voltampérométrie cyclique (VC) .....	49
III.5.2.3.1. Principe .....	49
III.5.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	50

#### Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Caractérisation de la polyaniline .....	52
IV.1.1. L'analyse par IRTF .....	52
IV.1.2. L'analyse par UV-Visible de PANI .....	53
IV.1.3. L'analyse par le MBE de PANI .....	54
IV.1.4. L'Analyse thermogravimétrique .....	55
IV.2. Etude électrochimique de l'électrode de Pb alliage dans l'acide sulfurique .....	56
IV.2.1. Voltammétrie cyclique .....	56
IV.2.1.1. Influence de la concentration de la PANI .....	56
IV.2.1.2. Influence de la vitesse de balayage .....	58
IV.2.1. 3. Influence de nombre de cycle .....	61
IV.2.2. Voltammétrie linéaire .....	64
IV.2. 3 Tests de la résistance de polarisation $R_p$ .....	65
IV.2.4. Courbes de polarisation (courbes de Tafel) .....	67
IV.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	69
IV.2.6. Influence du temps d'immersion .....	71
IV.3. Etude électrochimique de la plaque négative (Pb) dans l'acide sulfurique .....	73
IV.3.1. Tests de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) .....	73
IV.3.2. Courbes de polarisation (courbes de Tafel) .....	75
IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	77
IV.3.3. Evolution du potentiel de dégagement d'oxygène .....	78

Conclusion

Références bibliographique

Annexes

Résumer

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
<b>AGM</b>	Absorbed Glass Mat
<b>ASI</b>	Alimentation sans interruption
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>ba</b>	La pente anodique
<b>bc</b>	La pente cathodique
<b>E.C.S</b>	Electrode au calomel saturée
<b>Fe-PANI</b>	Fer-polyaniline
<b>IRTF</b>	Spectrométrie infra rouge de Fourier
<b>Li-ion</b>	Lithium-ion
<b>LV</b>	Voltammétrie linéaire
<b>MEB</b>	Microscopie d'impédance électrochimique
<b>Ni-MH</b>	Nickel-métal hydrure
<b>OCP</b>	Open Circuit Potentiel
<b>OM</b>	Orbital Moléculaires
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>PANI-ES</b>	Sel d'éméraldine
<b>PCI</b>	Polymère Conducteur Intrinsèque
<b>PANI-LB</b>	Base leucoéméraldine
<b>PPp</b>	Polypropylène
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>VRLA</b>	Valve Regulated Lead Acide

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unités (Système Internationale)</b>
<b>C</b>	Capacité	F
<b>I</b>	Courant	A
<b>I<sub>corr</sub></b>	Densité de courant	A/Cm
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potentiel de corrosion	mV/ECS
<b>P</b>	Potentiel	V
<b>P<sub>i</sub></b>	Efficacité	%
<b>R<sub>p</sub></b>	Résistance de polarisation	$\Omega$
<b>V</b>	Vitesse	mV/s
<b>V<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion	Mm/année
<b><math>\delta</math></b>	Conductivités	

## Liste des figures.

<b>Figure I.1</b>	Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb	P 5
<b>Figure I.2</b>	Coût d'investissement selon les systèmes de stockage	P 6
<b>Figure I.3</b>	Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)	P7
<b>Figure I.4</b>	Vue éclatée d'une batterie de démarrage	P7
<b>Figure I.5</b>	Schéma représente les Degrés d'oxydation du plomb, changements d'état des matériaux actifs en décharge	P13
<b>Figure I.6</b>	Organigramme du procédé de fabrication d'une batterie au plomb-acide selon le procédé Faure	P22
<b>Figure II.1</b>	Structure de la polyaniline	P28
<b>Figure II.2</b>	Les différentes formes de la polyaniline base; (a): la leuco-éméraldine, (b):l'éméralidine, (c) : la pernigraniline.	P28
<b>Figure II.3</b>	Les différentes configurations des motifs de la polyaniline	P29
<b>Figure II.4</b>	La polyaniline dopée (couleur verte en solution)	P30
<b>Figure II.5</b>	Mécanisme de polymérisation de l'aniline	P31
<b>Figure II.6</b>	Formation du sel d'éméraldine lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre	P33
<b>Figure II.7</b>	Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base	P33
<b>Figure II.8</b>	Schéma du mécanisme de passivation du fer recouvert par la polyaniline	P35
<b>Figure II.9</b>	Domaine d'application de la polyaniline	P37
<b>Figure III.1</b>	Protocole de fabrication de pâte industriel	P41
<b>Figure IV.1</b>	Spectres IRTF de la Polyaniline synthétisé	P52
<b>Figure IV.2</b>	Spectre UV-Visible de la polyaniline	P54
<b>Figure IV.3</b>	microscopie électronique à balayage de PANI	P54
<b>Figure IV.4</b>	ATG de PANI	P55

<b>Figure. IV. 5</b>	Voltamogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage en absence et en présence de PANI dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M, avec une vitesse de balayage de 5 mV/s	P57
<b>Figure. IV.6</b>	Voltammogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M (Vitesses : 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)	P59
<b>Figure. IV.7</b>	Voltaampérogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/ PANI à 0.02 g (vitesses : 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)	P60
<b>Figure. IV.8</b>	Voltaampérogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI (0.1g) dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M(vitesses5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)	P60
<b>Figure. IV.9</b>	Voltaampérogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI (0.25g) dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M (vitesses : 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)	P61
<b>Figure. IV.10</b>	Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M (5mV/s, 50 cycles)	P62
<b>Figure. IV.11</b>	Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI à 0.02g dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M (5mV/s, 50 cycles).	P63
<b>Figure. IV.12</b>	Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI à 0.01g dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M, 50 cycles, (mV/s)	P63
<b>Figure. IV.13</b>	Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI (0.25g) dans l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M, 50 cycles	P64
<b>Figure. IV.14</b>	LSV de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI, la vitesse de balayage est 5 mV/s	P65
<b>Figure.IV.15</b>	Résistance de polarisation de l'électrode de Pb alliage dans les différentes solutions de PANI, la vitesse de balayage est de 0,02 mV/s	P66
<b>Figure. IV.16</b>	Courbes de polarisation du plomb alliage en absence et en présence de PANI dansH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M, la vitesse de balayage est 5 mV/s	P68

<b>Figure. IV.17</b>	Diagramme de Nyquist du plomb alliage en absence et en présence de PANI dans $H_2SO_4$ à 0.5 M	P70
<b>Figure.IV.18</b>	Diagramme de Bode en absence et en présence de PANI dans $H_2SO_4$ à 0.5 M	P70
<b>Figure.IV.19</b>	Diagramme de Nyquist et de Bode du plomb dans la solution de $H_2SO_4$ à 0.5M/PANI 0.25g en fonction du temps d'immersion	P72
<b>Figure. IV.20.</b>	Résistance de polarisation de la plaque négative (Pb) en absence et en présence de PANI, $H_2SO_4$ à 0.5 M, la vitesse de balayage est de 0.02 mV/s.	P74
<b>Figure. IV.21</b>	Courbes de polarisation de la plaque négative en absence et en présence de PANI, $H_2SO_4$ à 0.5 M, la vitesse de balayage est 0.2 mV/s.	P76
<b>Figure. IV.22</b>	Diagramme de Nyquist et de Bode de la plaque négative dans la solution PANI 0.5% / 0.5 M $H_2SO_4$	P77
<b>Figure. IV.23</b>	LSV de la plaque négative obtenu par une vitesse de balayage de 5 mV/s	P79

## Liste des tableaux.

<b>Tableau III.1</b>	Produits chimiques utilisés	P38
<b>Tableau III.2</b>	Formulation de pâte obtenue industriellement	P42
<b>Tableau III.3</b>	Formulation de pâte obtenue industriellement avec la PANI.	P43
<b>Tableau IV.1</b>	Résultats obtenus à partir des courbes de la voltammétrie cyclique du plomb alliage en absence et présence de PANI dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M. La vitesse de balayage est 5 mV/s	P58
<b>Tableau IV.2.</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation de l'électrode de Pb alliage	P66
<b>Tableau IV.3.</b>	Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation du plomb alliage en absence et présence de PANI dans 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . La vitesse de balayage est 5 mV/s	P68
<b>Tableau IV.4</b>	Résumé des paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance de Pb alliage en absence et présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique 0.5 M.	P71
<b>Tableau IV.5</b>	paramètres électrochimique obtenus par la méthode de la résistance de polarisation de la plaque négative en absence et présence de PANI	P75
<b>Tableau IV.6</b>	Paramètres électrochimique obtenus par la méthode de Tafel en absence et Présence de PANI	P76
<b>Tableau IV.7</b>	Résumé des paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance de la plaque négative en absence et présence de PANI	P78

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Pour des raisons de sécurité, de qualité de service, mais aussi de coût, de nombreux domaines d'application exigent la disposition d'une source d'énergie à faible densité massique, indépendante et fiable. Parmi les choix possibles, l'accumulateur au plomb est un système de stockage particulièrement intéressant. Son avantage réside dans le fait qu'il peut être rechargé et qu'il est en mesure de fournir une puissance nettement supérieure à celle d'une batterie rechargeable ordinaire.

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la grande maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97%.

La batterie au plomb s'est améliorée au fil des années et continuera de l'être, pour répondre aux différentes applications dans le domaine de stockage et de conversion de l'énergie. Aujourd'hui il existe non pas un seul type d'accumulateur au plomb, mais différentes technologies se sont développées notamment dans le domaine de démarrage, de traction et du stationnaire.

Un accumulateur, tel qu'on l'utilise dans un véhicule, est constitué par une série de cellules qui sont réalisées à partir de deux plaques en plomb. Une de ces deux plaques, la plaque négative, cette dernière est composée d'une grille en alliages de plomb sur laquelle est empâtée la masse active. Cette masse est formée par oxydation électrochimique de l'oxyde de plomb dans la solution d'acide sulfurique, la masse active est l'élément clé de la plaque négative de l'accumulateur au plomb.

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

De nombreuses recherches sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés aux alliages des grilles, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb, le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium,

argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion. D'autres problèmes sont rencontrés comme le dégagement de gaz d'hydrogène avec l'ajout par exemple de l'antimoine dans la composition de l'alliage de plomb.

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

Le but de ce travail est dans un premier lieu d'étudier le comportement électrochimique de collecteur du courant en présence de la polyaniline dans la solution acide de la batterie, ensuite étudier l'influence de la polyaniline sur le comportement électrique de la plaque négative de la batterie au plomb. Comme objectif est d'aboutir à l'amélioration des performances et la durée de vie de la plaque négative.

Le chapitre I, produit une synthèse bibliographique sur l'historique de l'accumulateur au plomb acide, sa composition, système de fabrication, ainsi que la description du principe de fonctionnement des accumulateurs au plomb.

Le chapitre II présente les polymères conducteurs et spécialement regroupe les propriétés de la polyaniline.

Le chapitre III, est réservé à la description des différentes techniques expérimentales utilisées, des points importants comme la préparation de la matière active négative, la synthèse chimique de la polyaniline, la préparation des électrodes de travail. ainsi qu'une étude du comportement électrochimiques de collecteur du courant et de la plaque négative en s'appuyant sur des essais de corrosion, de caractérisation et d'analyse par IR, UV, DSC.

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

***CHAPITRE I : Généralité sur  
les batteries au plomb***

## Chapitre I: généralités sur les batteries au plomb

Ce chapitre présente: des généralités sur la batterie au plomb acide, sa technologie, le processus de sa fabrication, les contraintes liées à leurs utilisations et en fin les solutions proposés pour améliorer la durée de vie et la capacité de l'accumulateur au plomb acide.

### I.1. Définition de la batterie au plomb

Une batterie d'accumulateurs, ou plus communément une batterie, est un ensemble d'accumulateurs électriques reliés entre eux de façon à créer un générateur électrique de tension et de capacité désirée. Ces accumulateurs sont parfois appelés éléments de la batterie ou cellule. [1]

Un accumulateur électrique est basé sur une technique de conversion réversible d'énergie, destinée à stocker l'énergie électrique afin de pouvoir la réutiliser ultérieurement. Cette opération est aussi appelée stockage d'énergie. Tous les processus de conversion d'énergie sont complexes. Le rapport entre l'énergie initiale et l'énergie restituée donne le rendement de conversion-accumulation ; ces rendements sont parfois faibles, il faut donc souvent beaucoup d'énergie initiale pour récupérer moins d'énergie finale. Les meilleurs accumulateurs ont un rendement qui atteint très difficilement la barre des 80 % [1, 2]. Les batteries (ou accumulateurs) et les piles sont des systèmes électrochimiques, qui stockent de l'énergie sous forme chimique et la restituent sous forme électrique. Les batteries sont basées sur un système électrochimique réversible, contrairement aux piles [3].

On appelle aussi batteries les accumulateurs rechargeables destinées aux appareils électriques et électroniques domestiques [1].

On distingue :

- les accumulateurs basés sur la conversion en énergie mécanique, convertissant l'énergie électrique en énergie potentielle et la restituant ultérieurement (énergie hydraulique potentielle de pesanteur; énergie de compression d'un gaz, énergie cinétique) ;

- les accumulateurs électriques basés sur les principes de l'électrostatique : bouteille de Leyde, condensateurs ou supercondensateur...etc.
- les accumulateurs électrochimiques, fonctionnant grâce aux réactions électrochimiques via leurs électrodes qui assurent la conversion de l'énergie électrique en un processus chimique réversible ;
- les accumulateurs électriques utilisant les principes de l'électrodynamique : circuit bobiné.

### I.2.Historique

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par le français Gaston Planté. Il a été en effet le premier à avoir mis au point la batterie rechargeable. À l'origine, les accumulateurs étaient situés dans des cuves en verre. Par la suite, on a systématisé l'emploi des cuves en plastique, qui résistent mieux aux chocs [4].

Volta, physicien italien du début du 19<sup>ème</sup> siècle fut le premier à générer un courant électrique grâce à un phénomène électrochimique. Quelques années plus tard, toujours au 19<sup>ème</sup> siècle, Gaston Plante mit au point la première batterie rechargeable. Les batteries que l'on trouve aujourd'hui sont basées sur le même principe [5].

Les batteries constituent aujourd'hui la principale utilisation du plomb. Cette technique simple et robuste est également très compétitive et reste à ce jour la principale technique pour les batteries de démarrage des véhicules. Ainsi, en 2010, les batteries au plomb représentaient plus de 99 % en tonnage des batteries utilisées dans l'automobile [4].

### I.3. Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui

Bientôt 160 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclée à plus de 97%.

Aujourd'hui il existe non pas un type de batterie d'accumulateurs au plomb, mais différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient :

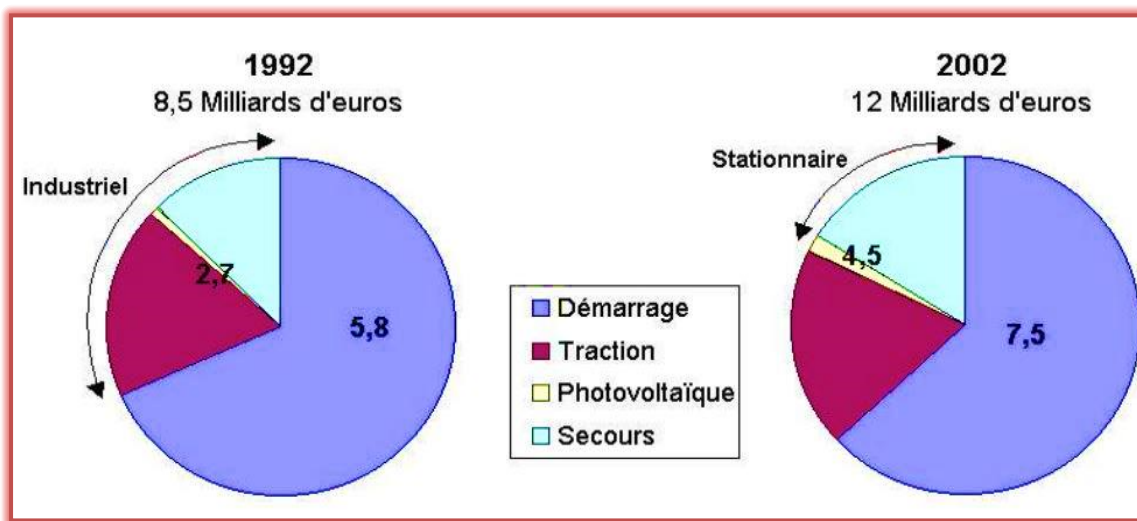
La batterie au plomb s'est améliorée et spécialisée au fil des ans, et continuera de l'être.

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

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

Le marché mondial des batteries (toutes technologies confondues) regroupe 3 catégories :

Les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 (Figure.I.1) ce qui représente 65% de la production totale [6].



**Figure I.1.** Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb [7]

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

l'encombrement, la batterie au plomb sera souvent préférée en raison de son faible coût d'investissement. Il existe d'autres systèmes de stockage d'énergie que les batteries (volants d'inertie, air comprimé, super-capacités...) notamment pour des utilisations à grande échelle, mais leurs domaines d'applications sont relativement restreints pour le moment en raison des coûts, niveau de développement,...etc. (Figure.I.2).

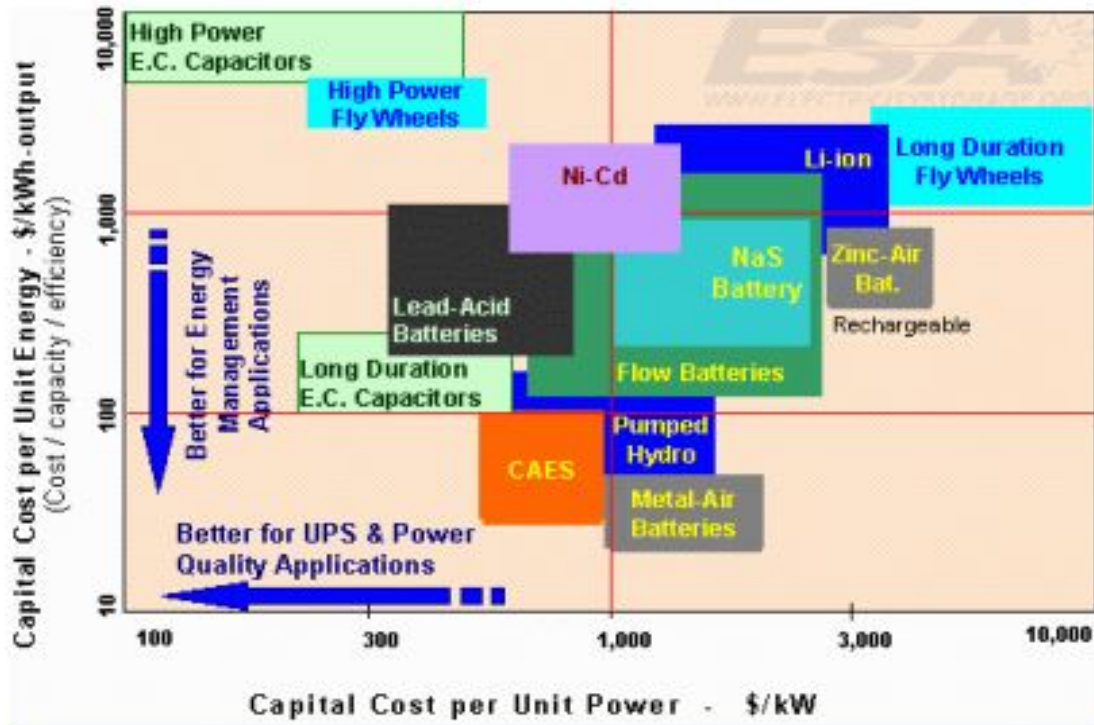


Figure I.2. Coût d'investissement selon les systèmes de stockage [7]

#### I.4. Constitution de la batterie au plomb-acide ouverte

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées en alternance (Figure.I.3). Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de séparateur microporeux. Par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur microporeux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3). Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux (6) et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément [8].

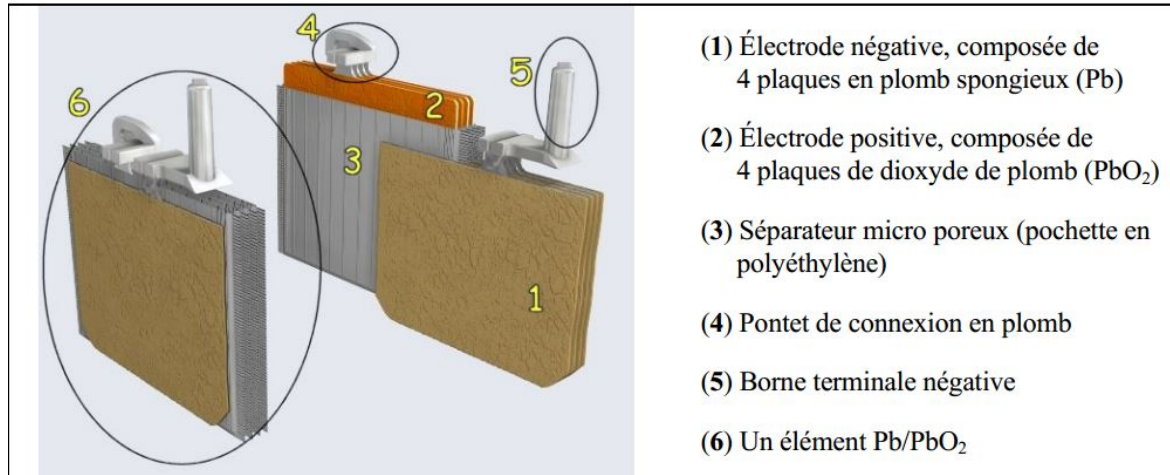


Figure I.3. Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)[8]

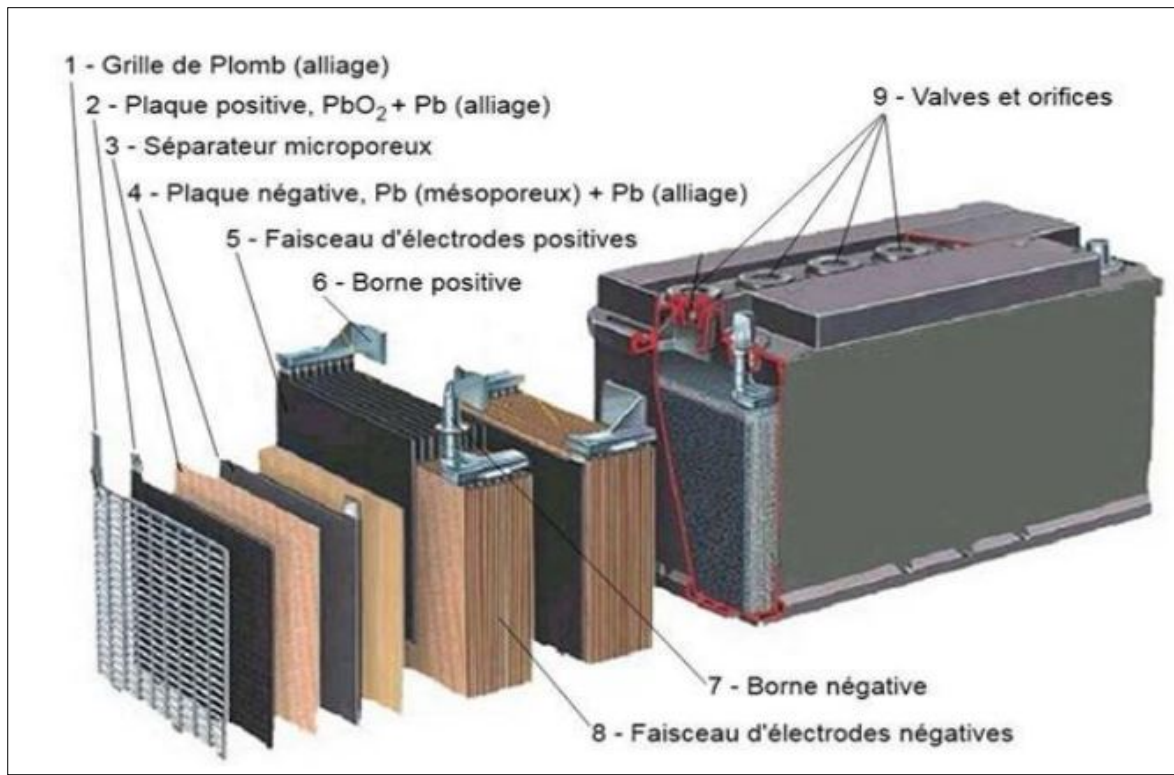


Figure I.4. Vue éclatée d'une batterie de démarrage [9]

Une batterie au plomb est constituée par un ensemble d'accumulateur, la tension nominale d'un accumulateur étant d'environ 2.1 V. une batterie de 12 V est constituée de 6 accumulateurs

montés en série et reliés par des connexions en plomb soudées. Ces accumulateurs sont logés dans un bac. Le plus souvent en plastique, qui est fermé par un couvercle scellé.

Chaque accumulateur est composé d'un ensemble de couples d'électrode. Positives et négative montés en parallèle. Au milieu de chaque couple est placé un séparateur [10].

### I.4.1. L'électrode positive

Les électrodes positives sont des grilles, en alliage binaire ou ternaire de plomb (Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Ca, Pb-Sb-As, ...) dont les alvéoles sont remplis d'une pâte poreuse de peroxyde de plomb  $PbO_2$  (matériau actif aux électrodes positive). Les éléments d'alliage permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des grilles et ont une influence sur les performances des batteries.

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires [10].

#### a) Les plaques planes

Fabriquées selon le procédé Faure, elles sont constituées d'une grille en alliage de plomb (a) qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant. Cette grille est garnie d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) de couleur brun foncé (b). La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la surface spécifique de la matière active, c'est-à-dire la surface réactionnelle : en moyenne la taille des pores est le micron. Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . La technologie "plaques planes" est la moins chère (car elle contient un minimum de matière et son procédé de fabrication est simple), la plus fragile, et celle qui permet d'atteindre les meilleures performances massiques. Elle est principalement utilisée dans le domaine des batteries de démarrage. [8]

#### b) Les plaques tubulaires

Les plaques tubulaires sont constituées d'épines en alliage de plomb (collecteur de charges) enfilées dans un tube poreux qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épine et la gaine, la matière active. Ainsi, l'électrode positive est composée d'une rangée de tubes cylindriques qui sont placés

verticalement. La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles de charge et décharge, tout en conservant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central : la longévité des électrodes s'en trouve améliorée. Cette technologie plus robuste (plus lourde et plus volumineuse) sera utilisée dans les applications nécessitant des durances élevées en cyclage et durée de vie : la traction lourde, le stationnaire (de secours et photovoltaïque), les sous-marins...etc. [8]

### I.4.2. L'électrode négative

L'électrode négative, de façon complémentaire, est anode durant la décharge et cathode durant la charge. La matière active est en plomb spongieux. Comme pour l'électrode positive, elle est rapportée sur un support en alliage rigide de plomb [12].

Les électrodes négatives comparables aux positives sont remplies de plomb métalliques très poreux [10].

### I.4.3. Séparateurs

Afin d'éviter le contact entre les électrodes positives et négative et donc des courts-circuits, les plaques sont isolées entre elles par un séparateur. Ces séparateurs sont généralement les feuilles rectangulaires intercalées entre les plaques positives et les plaques négatives et possède des qualités remarquables :

- Isolant électrique parfait ;
- Très grande perméabilité aux ions porteurs de charges électriques ;
- Porosité élevée ;
- Excellente tenue à l'acide sulfurique.

Les séparateurs sont le plus souvent constitués par un feutre de fibres cellulosique protégées par une résine ou encore par du chlorure de polyvinyle fritté ou des feutres en fibre de verre [10].

### I.4.4. Electrolyte

Il s'agit d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Cet électrolyte participe à la décharge en tant que réactif en fournissant les ions sulfates nécessaires à la production de sulfate de plomb,

insoluble, qui précipite au sein des matériaux actifs poreux. Cette participation du soluté de l'électrolyte constitue une spécificité de l'accumulateur au plomb-acide. En effet, dans la plupart des autres accumulateurs, le soluté de l'électrolyte ne participe pas aux réactions et limite son action au transport de charges entre les électrodes. Les phénomènes physiques associés à cette participation des ions sulfates, tels que variations de concentration et diffusion, jouent un rôle déterminant vis à vis du comportement de l'accumulateur au plomb en décharge comme en charge [12].

### I.4.5. Expandeurs

Les premiers accumulateurs au plomb industriels utilisés ont des séparateurs en bois. Quand on a mis des séparateurs en plastique ou en fibre de verre. Les performances des batteries se sont effondrées! Avant que l'on comprenne que le bois était chimiquement utile pour maintenir la porosité de la matière active.

Le bois libère des macromolécules organiques en milieu sulfurique. Ces composés appelés liano-sulfonâtes sont utilisés sous le nom d'expandeurs dans les batteries modernes afin de maintenir leur performance dans le temps. On peut distinguer deux grands types de batteries plomb /acide :

- Les batteries « ouvertes » (flooded batteries) : ces batteries Plomb /acide sont dites ouvertes car elles disposent de bouchons qui permettent d'accéder à l'électrolyte qui est alors sous forme de liquide.
- Les batteries étanches VRLA. Ces batteries sont dites étanches par opposition aux batteries ouvertes [10].

## I.5.Principe de fonctionnement de la batterie au plomb-acide

### I.5.1. Principales réactions en charge/décharge

Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de l'évolution des matériaux actifs (équations (1) et (4)), une autre réaction dite secondaire est l'électrolyse de l'eau (Eq2, Eq3, Eq5) se produit en permanence au sein de l'accumulateur [6].

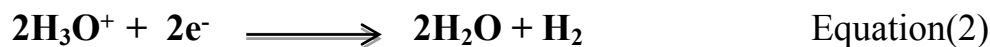
Les principaux phénomènes en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc:

### a) A l'électrode négative

- Réaction de la matière active négative



À l'électrode négative, on observe un dégagement de dihydrogène :



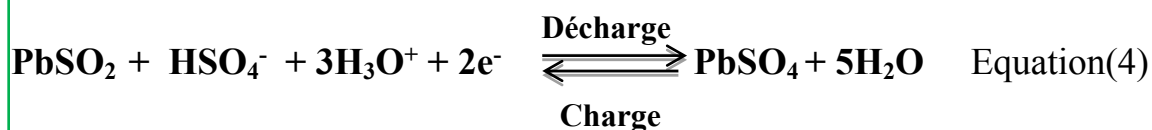
Au bilan, l'électrolyse de l'eau d'un élément, d'où la réaction globale :



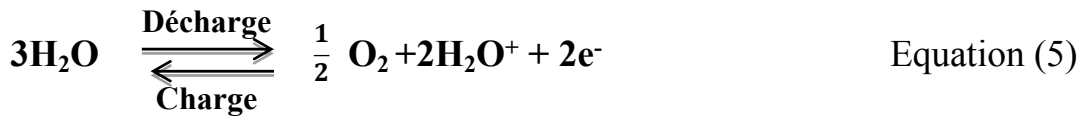
### b) A l'électrode positive

L'électrode positive a un comportement de cathode en décharge car le  $\text{PbO}_2$  est réduit en  $\text{PbSO}_4$ , et devient anode en charge puisque le  $\text{PbSO}_4$  s'oxyde en  $\text{PbO}_2$  ; Equation (4). L'électrode négative est anode en décharge (oxydation du  $\text{Pb}$  en  $\text{PbSO}_4$ ) et cathode en charge puisque le  $\text{PbSO}_4$  se réduit en  $\text{Pb}$  (Equation (1)) [9].

- Réaction de la matière active positive :



- À l'électrode positive, on observe un dégagement de dioxygène (gaz) :

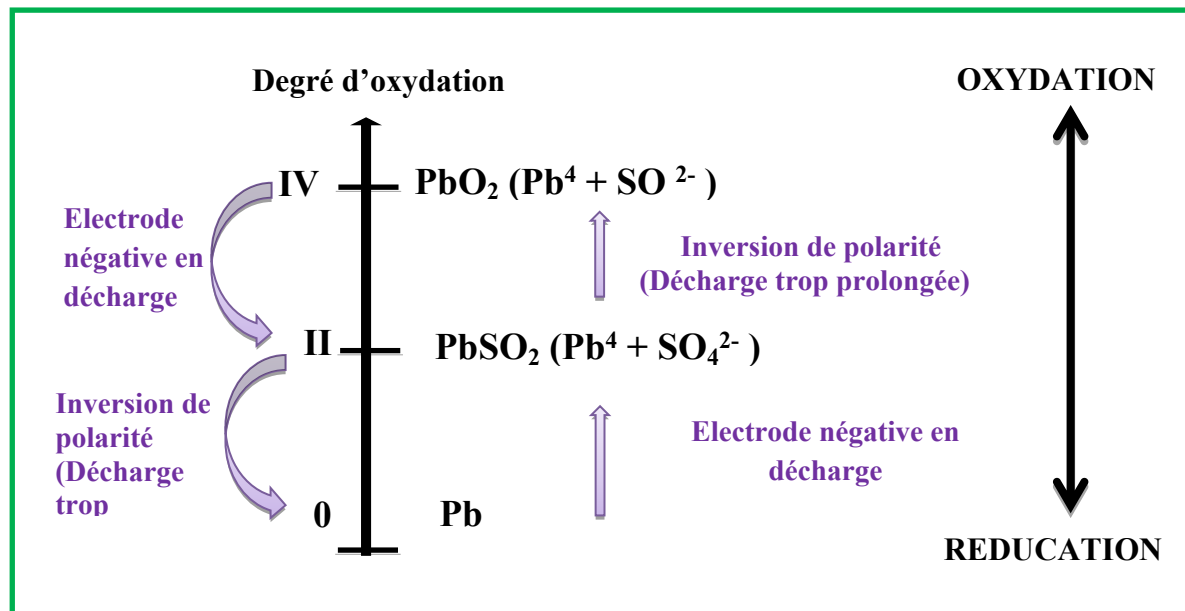


L'électrolyte est essentiellement composé d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$ , ainsi que d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  formés à proximité des matériaux actifs des électrodes; des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les cristaux de sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ) très peu solubles, se déposent à la surface de la matière active poreuse. En décharge, les matériaux actifs positif et négatif produisent, respectivement par réduction et par oxydation, des ions  $\text{Pb}^{2+}$  qui en se combinant avec des ions sulfate contenus dans l'électrolyte, se fixent en cristaux sulfate de plomb. Cette transformation du dioxyde de plomb et du plomb spongieux porte le nom de "double Sulfatation". L'électrode où a lieu l'oxydation est appelée anode et celle où a lieu la réduction est appelée cathode :

- L'électrode positive a un comportement de cathode en décharge car le  $\text{PbO}_2$  est réduit en  $\text{PbSO}_4$ , et devient anode en charge puisque le  $\text{PbSO}_4$  s'oxyde en  $\text{PbO}_2$  ; Equation (4)
- L'électrode négative est anode en décharge (oxydation du Pb en  $\text{PbSO}_4$ ) et cathode en charge puisque le  $\text{PbSO}_4$  se réduit en Pb (Equation (1)) [9].

### 1.5.2 Degrés d'oxydation du plomb

Dans la Figure I.13 les flèches indiquent le sens (oxydation ou réduction) des changements d'état du plomb, en décharge. En charge, seules les flèches en trait plein existent, et sont inversées.



**Figure I.5.** Schéma représente les Degrés d'oxydation du plomb, changements d'état des matériaux actifs en décharge [6]

Cette représentation illustre les 3 états chimiquement stables du plomb, susceptibles d'exister dans le système électrochimique PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Pb : le plomb métallique spongieux (nombre d'oxydation 0 : Pb), le sulfate de plomb (Pb II: plomb à l'état Pb<sup>2+</sup>) et le dioxyde de plomb (Pb IV: Pb<sup>4+</sup>). On peut retrouver qu'en décharge, le plomb de l'électrode négative s'oxyde (à l'état Pb<sup>2+</sup>) en sulfate de plomb et que le dioxyde de plomb se réduit en sulfate de plomb à l'électrode positive. Si la décharge est trop prolongée (au-delà de la capacité maximale de l'électrode), le matériau actif accessible a disparu et les cristaux de sulfate de plomb deviennent seuls disponibles. À leur tour, ils vont s'oxyder en dioxyde de plomb (électrode négative) et/ou se réduire en plomb (électrode positive) : c'est le phénomène d'inversion de polarité [6]

### **I.6. Les différents types de la batterie au plomb en fonction de leur usage [13-20]**

Les batteries au plomb sont les plus répandues pour le stockage de grande quantité d'énergie. Mais il existe une multitude d'appellation : gel, AGM, VLRA, sèche, ouverte, étanche...etc.

#### **I.6.1. Batterie de démarrage**

Une batterie de démarrage est destinée à fournir un courant élevé pendant une très courte période. Elle est conçue pour démarrer un moteur (par exemple un véhicule ou un groupe électrogène) et n'est pas adaptée pour une autre utilisation. Une batterie de ce type se dégradera très rapidement si elle est utilisée pour alimenter un appareil électrique. Les batteries de démarrage sont parfois appelées "batterie de voiture", "batterie de camion" ou "batterie à plaques minces".

#### **I.6.2. Batterie de traction**

Elles sont utilisées dans les transpalettes, les chariots élévateurs ou les voitures électriques. L'épaisseur des plaques est beaucoup plus forte que le cas précédent : elle varie entre 2 mm et 6 mm. Un alliage Pb-Sb est généralement utilisé pour ce type de batterie. Ce type de batterie est beaucoup plus adapté aux applications photovoltaïques. Leur durée de vie peut atteindre sept à huit ans avec des décharges à 80%, mais avec un entretien impeccable.

##### **I.6.3.1. Batteries « tubulaires »**

Les batteries tubulaires stationnaires sont caractérisées par une grande réserve d'électrolyte au-dessus des électrodes ce qui permet un entretien moins fréquent, ainsi que par une hauteur importante de fond de la batterie sous les plaques qui permet d'éviter le court-circuit provoqué par les déchets de plaques.

Les batteries tubulaires sont souvent utilisées en tant que batteries stationnaires, mais elles possèdent en plus de très bonnes caractéristiques en cyclage profond (10 à 15 ans d'espérance de vie en application photovoltaïque). Par rapport aux autres batteries ouvertes, les batteries tubulaires souffrent plus de la stratification de l'électrolyte à cause de leur hauteur. Les batteries tubulaires sont vendues sous forme d'élément de 2V de plusieurs centaines d'A/h.

### **I.6.3.2. Batterie à recombinaison de gaz (batterie VRLA)**

Un des grands inconvénients des batteries « ouvertes » est l'entretien important qu'elles imposent, en particulier l'ajout régulier d'eau.

Une réponse a été apportée au début des années 80, avec un nouveau type de batteries ne nécessitant qu'un très faible niveau de maintenance: les batteries à recombinaison de gaz. En cas de dégazage, l'hydrogène et l'oxygène se recombinent pour former de l'eau. Le taux de recombinaison varie entre 95% et 99% alors qu'il est inférieur à 30% dans le cas des batteries ouvertes. Si la pression interne des gaz devient trop forte, ces batteries disposent d'une vanne-soupape que relâche les gaz, d'où leur nom anglais : VRLA Batteries pour Valve Regulated Lead Acid Batteries.

### **I.6.3.3. Batterie « gel »**

L'électrolyte est figé par l'addition de gel de silice. Dans certaines batteries, de l'acide phosphorique est additionnée afin d'améliorer la durée de vie en cyclage profond.

Des fissures se créent lors de premiers cycles au travers de l'électrolyte gélifié entre les électrodes positives et négatives. Ceci facilite la recombinaison en favorisant le transport des gaz. La résistance interne de ce type de batterie est relativement élevée et elles ne supportent donc pas la vitesse de charge et de décharge élevées. Le courant de charge ne doit pas excéder  $C/20$  et la tension seuil de charge est de 0,2 V inférieure aux types de batteries plomb-acide. Par contre, les batteries « gel » sont bien adaptées pour les décharges profondes et sont utilisées dans des batteries tubulaires car l'électrolyte gélifié élimine la stratification de l'électrolyte qui est une des causes principales de la perte des batteries tubulaires ouvertes.

### **I.6.3.4. Batteries AGM (Absorbed Glass Mat)**

L'électrolyte est absorbé et donc immobilisé dans des tissus en fibre de verre (boro

silicate), placés entre les électrodes. Le processus de recombinaison des gaz est différent du cas précédent : les molécules d'oxygène diffusent à travers les tissus-séparateurs, des électrodes positives vers les électrodes négatives pour y former de l'eau.

La résistance interne des batteries AGM est très faible et la densité spécifique de l'électrolyte y est élevée (environ 1,3): les batteries AGM supportent des vitesses de charge et de décharge très élevées. Plus les tissus ne sont épais, plus la quantité d'électrolyte est grande, ce qui augmente la durée de vie des batteries.

### I.6.4.1. Batterie ouverte

Une batterie ouverte est une batterie à électrolyte liquide dotée de bouchons permettant de la remplir. Les batteries ouvertes ne sont pas étanches : le liquide qui est à l'intérieur s'évapore peu à peu, il faut donc contrôler régulièrement son niveau et compléter si nécessaire avec de l'eau distillée.

Une batterie ouverte peut être soit:

- Sèche, une batterie sèche ne contient pas encore de liquide, il faudra la remplir d'acide sulfurique avant de pouvoir l'utiliser. Les batteries sèches présentent l'avantage de pouvoir être transportée sans danger. En particulier les batteries sèches sont acceptées dans les avions.
- Humide, une batterie humide contient déjà le liquide. On trouve rarement des batteries humides dans le commerce parce qu'elles sont dangereuses à transporter et ne peuvent pas être stockées longtemps.

### I.6.4.2. Batterie étanche

Une batterie étanche est une batterie à électrolyte liquide ou non dotée d'un système permettant d'empêcher l'évaporation. Ces batteries n'ont pas besoin d'être remplies avant utilisation et ne nécessitent pas de maintenance. Elles sont acceptées dans les transports aérien mais présente quand même un risque en cas de casse (fuite d'acide).

Ces batteries sont aussi appelées batteries scellées, batteries à valve, batteries à recombinaison de gaz, batteries VLRA, batteries "zéro maintenance" ou "maintenance free".

### I.7. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb

Pour cet exemple, nous prendrons comme batterie, une batterie à plaques positives et négatives planes et un électrolyte liquide.

Les principales étapes de fabrication sont:

#### I.7.1. La fabrication des électrodes

Plusieurs étapes sont nécessaires à l'élaboration des électrodes d'accumulateur au plomb-acide. Une électrode est composée d'un collecteur de courant sur lequel on dépose la matière active qui participe aux réactions électrochimiques. Le processus technologique de fabrication des électrodes de l'accumulateur au plomb comporte quatre étapes. Chaque étape nécessite un contrôle judicieux des conditions opératoires pour avoir une électrode de bonne performance. [17]

#### I.7.2. Préparation de la grille

La grille est l'élément de base de la batterie, elle sont coulées et moulées par gravité, elle joue le rôle de support pour la masse active et assure la conduction électrique. Pour sa préparation, on utilise généralement un alliage plomb-antimoine (Pb-Sb) ou plomb-calcium (Pb-Ca). L'alliage Pb-Sb (3-5 % en Sb) a fait l'objet de plusieurs travaux. Le but de ces études est d'améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques des grilles. La plus part des grilles fabriquées de nos jours sont des alliages Pb-Sb, Pb- Ca ou Pb-Ca-Sn. Plusieurs travaux ont montré que l'addition d'étain dans la grille diminue la vitesse de corrosion. Les batteries qui utilisent des grilles à base d'alliage Pb-Sb souffrent généralement du problème d'autodécharge. Ce phénomène a été vaincu en utilisant des grilles Pb Ca néanmoins la fabrication de ce type de grille nécessite une technologie poussée et une atmosphère contrôlée [17].

### I.7.3. Préparation de l'oxyde de plomb

L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par pulvérisation du plomb fondu, ou par la méthode dite «Ball-milling » qui consiste en une friction à l'air des billes de plomb métallique qui s'oxyde en PbO [8]. On obtient généralement un mélange de 75 % d'oxyde et 25 % de plomb métallique, cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C [19].

### I.7.4. Préparation de la pâte

La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée. Une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 g/cm<sup>3</sup> est ensuite ajoutée progressivement au cours de la réaction. Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO<sub>4</sub>, PbO.PbSO<sub>4</sub>, 3PbO. PbSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Les différents auteurs ayant traité ce sujet ont montré que la composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température [8].

### I.7.5. Empattages des grilles

La pâte obtenue est appliquée par pression sur les grilles en alliage de plomb. Les plaques sont ensuite séchées sous air à une température de 240 °C.

L'opération d'empattage est réalisée dans une machine spécialisée. La pâte en provenance des mélangeurs est déversée dans une trémie, puis poussée sous pression à travers les différents orifices de la grille, l'excès de pâte étant évacué à l'aide de racles, brosse ou autres dispositifs [20].

### I.7.6.Mûrissage des plaques et séchage

Après l'opération d'empâtage, les plaques subissent un mûrissage. Cette étape consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24h suivie d'un séchage pendant une autre période de 24h. Le rôle de cette opération est d'oxyder le reste de Pb en PbO, rendre la masse plus consistante, oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde, réduire la teneur en plomb métallique et augmenter la porosité pour faciliter la diffusion de l'acide dans la plaque. La qualité et la quantité des sulfates présents dans la pâte dépendent du mode de curing. Certains ont montré qu'à une température de curing supérieure à 70 °C et en présence d'humidité, le sulfate tétrabasique prédomine. En utilisant trois types de curing différents ; la porosité et la capacité de décharge de la plaque positive dépendent beaucoup du mode de curing utilisé [20] .

Cette étape a pour but:

- 1- Obtenir une masse plus consistante qu'elle l'était auparavant ;
- 2- Réduire la teneur en Pb métallique par conversion en PbO, cette réaction exothermique est catalysée par la vapeur d'eau ;
- 3- Oxyder superficiellement la grille qui se couvre d'une couche de PbO jouant le rôle de liant entre la grille et la masse non formée ;
- 4- Augmenter la porosité de la masse pour faciliter la diffusion de l'acide. L'humidité résiduelle joue un rôle capital dans la détermination de la vitesse d'oxydation du plomb libre contenu dans la masse [20].

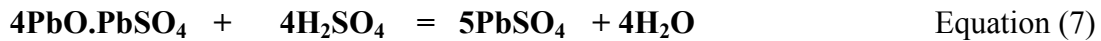
### I.7.7. L'assemblage

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

Les batteries au plomb acide sont constituées de 6 éléments mis en série pour obtenir une tension voisine de 12 V [21].

### I.7.8. L'imbibition ou imprégnation des plaques

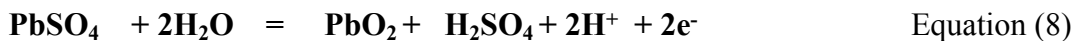
Avant de former les plaques, c'est-à-dire avant de leur faire subir leur première charge, celles-ci sont immergées dans l'acide sulfurique concentré. L'électrolyte va pénétrer dans les pores des plaques et transformer les sulfates basiques de plomb en sulfate de plomb neutre [22], selon les réactions décrites par l'Equations 6 et 7.



### I.7.9. La formation

La formation consiste à faire passer un courant entre les bornes d'une cellule afin de transformer les matériaux actifs en dioxyde de plomb à l'électrode positive et en plomb spongieux à l'électrode négative, selon les réactions décrites par les équations 8, 9, 10, 11 suivantes:[23].

A l'électrode positive :



A l'électrode négative :



Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées. Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb. La durée de vie de l'accumulateur au plomb est essentiellement liée fortement à la qualité de la plaque positive dont la capacité électrique diminue graduellement au cours des cycles charge-décharge. Pour récapituler les différentes étapes de la fabrication d'une batterie au plomb-acide, la figure I présente le synoptique du procédé.

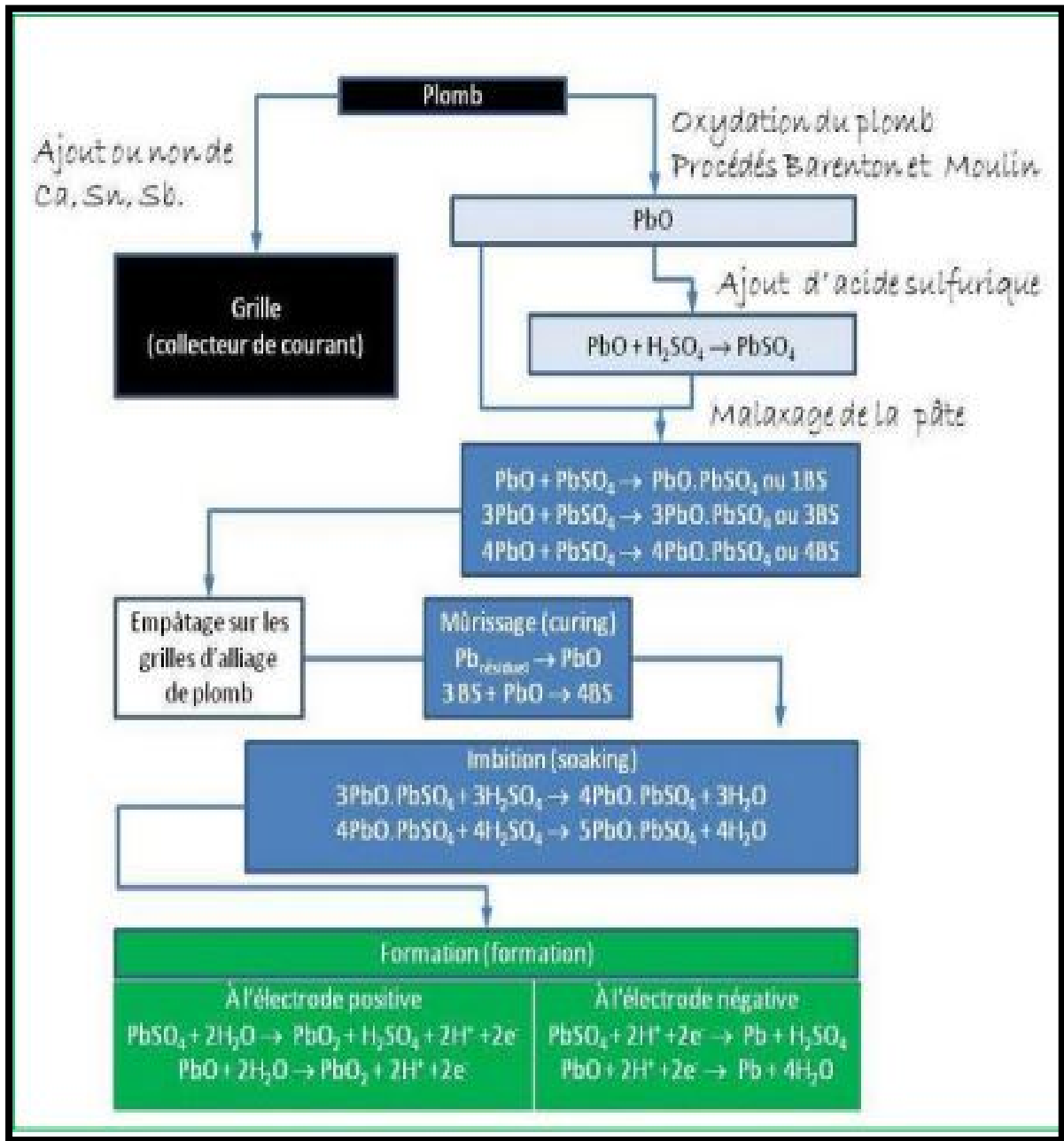


Figure I.6. Organigramme du procédé de fabrication d'une batterie au plomb-acide selon le procédé Faure [24].

### I.8. Problèmes et usure des batteries au plomb [24-30]

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

#### I.8.1 Stratification

La stratification ne concerne que les batteries à électrolyte liquide, les batteries AGM et gel ne sont pas touchées par ce phénomène.

Le liquide contenu par une batterie (ou électrolyte) est composé principalement d'eau et d'acide sulfurique. Si l'électrolyte n'est pas régulièrement mélangé, l'acide sulfurique, qui est plus lourd que l'eau, va s'accumuler dans la partie basse du bac batterie.

#### I.8.2.Sulfatation

La réaction chimique qui a lieu lors de la décharge de la batterie conduit à la formation de cristaux de sulfate de plomb sur les plaques positive et négative. Ces cristaux disparaissent lorsque la batterie est rechargée.

Mais si la batterie est laissée trop longtemps sans être rechargée, les cristaux de sulfate de plomb vont grossir et durcir et ne pourront plus disparaître lors de la recharge. Rapidement ces cristaux vont former une couche imperméable entre les électrodes et l'électrolyte et la réaction ne pourra plus avoir lieu. La batterie sera alors définitivement hors d'usage. C'est pour éviter la sulfatation qu'il ne faut jamais laisser une batterie déchargée.

#### I.8.3.Perte de masse

L'usage intensif des batteries use la matière des plaques. Celle-ci se détache peu à peu et tombe au fond du bac : la capacité de la batterie baisse. Ce phénomène est inévitable.

### I.8.4. Corrosion

La plaque négative de la batterie peut être attaquée par l'acide contenu dans l'électrolyte. Ce phénomène fait augmenter la résistance interne de la batterie et conduit finalement à la dissolution de la plaque positive par dégradation de la grille. La corrosion est plus rapide lorsque la batterie se trouve dans un environnement chaud.

### I.8.5. Gazage et perte d'eau

Lorsque la batterie est surchargée, l'eau contenue dans l'électrolyte se décompose en oxygène et en hydrogène, formant ainsi des bulles de gaz comme si le liquide entraînait en ébullition. Ce phénomène n'est pas anormal s'il reste contrôlé. Dans le cas d'une batterie ouverte, les gaz formés vont s'échapper. Pour une batterie étanche, ils vont être recombinaisonnés pour reformer de l'eau mais une petite partie peut également être perdue soit parce que l'étanchéité n'est pas parfaite soit parce que la pression augmente trop ce qui conduit à l'ouverture de la valve de sécurité de la batterie. Dans les deux cas, une partie de l'eau contenue dans la batterie est perdue. Sur une batterie ouverte, il est possible de compenser cette perte, cela fait même partie de l'entretien normal, mais sur une batterie étanche le phénomène est irréversible.

## I.9. Problèmes de la plaque négative

Les électrodes, sont sensibles à la corrosion : le plomb de la grille se transforme en dioxyde de plomb  $PbO_2$ . La vitesse de corrosion augmente avec la concentration en acide sulfurique, la température et quand la batterie vieillit.

La corrosion provoque un gonflement des électrodes car le dioxyde de plomb est 37% plus volumineux que le plomb. Ceci induit des contraintes mécaniques qui déforment les électrodes et fragilisent la liaison entre la grille et les matériaux actifs : la capacité de la batterie diminue alors car la résistance interne augmente.

Si la corrosion devient trop importante, les matériaux actifs tombent peu à peu au fond des accumulateurs, et l'ensemble des électrodes se désagrège. L'ensemble de ces débris peut alors

créer des courts-circuits. Ainsi, dans certaines batteries, les séparateurs enveloppent les électrodes afin d'éviter l'accumulation de débris au fond des accumulateurs [31].

### I.10. Corrosion de la grille

La corrosion est un processus physico-chimique qui se déroule à l'interface entre un milieu et un matériau, le plus souvent un métal. Ce qui intéresse le "corrosionniste", ce sont les vitesses des réactions chimiques et électrochimiques qui interviendront à cette interface et dans son voisinage immédiat. C'est ce qui permettra de définir la vitesse de corrosion ainsi que sa localisation.

Dans un accumulateur au plomb, des grilles métalliques en plomb sont en contact avec la matière active (MA) poreuse. Ce court-circuit grille/MA est a priori propice au processus de corrosion.

À l'électrode négative, le phénomène de corrosion est cependant peu présent car :

- grille et matière active sont de même nature plomb métal, dont le degré d'oxydation est égal à zéro. Le court-circuit grille/MA est donc dans ce cas sans effet.
- lorsqu'une tension de charge est appliquée (polarisation négative), la réaction va dans le sens d'une réduction du plomb : aucune possibilité de corrosion, la grille est dite "cathodiquement protégée",
- en décharge (potentiels d'électrode supérieurs au potentiel d'équilibre  $E_0$ , Pb/PbSO<sub>4</sub>), le plomb métallique spongieux (matière active) ainsi que la surface du plomb métallique massif constituant la grille s'oxydent ; ils pourront, sans difficulté, être de nouveau réduits lorsqu'une polarisation négative sera imposée (charge). [32]

### I.11. Différentes fins de vie, dues au processus de corrosion, apparaissent alors

- les oxydes, produits de la corrosion, occupent un volume plus important que le plomb métal initial. Il en résulte des efforts dans les trois directions, notamment dans celle de chaque barreau de grille. Sous ces efforts, les barreaux de grilles s'allongent, les dimensions de la grille

augmentent. Cette déformation peut occasionner des courts circuits internes, désolidariser le couvercle du bac...

- la couche de monoxyde ( $\text{PbO}$ , isolant) devient trop épaisse, et empêche tout échange entre grille et matière active (passivation de l'interface).
- la grille a disparu, entièrement consommée (cas de grilles fines, comme celles des batteries de démarrage) : son rôle de collecteur de courant ne peut plus être assuré.

L'étude des dégradations liées à la corrosion consiste donc à mesurer la perte de masse de la grille métallique pour connaître la quantité oxydée et à suivre l'évolution de la couche d'oxydes (croissance, composés, effets de contraintes mécaniques...etc.) [6].

### I.12. Formation de $\text{PbSO}_4$

Le sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ), couramment appelé sulfate de plomb, est un sel de plomb qui se présente sous la forme d'un cristal ou d'une poudre blanche. Le sulfate de plomb est peu soluble dans l'eau.

Il est notamment visible sur les électrodes des batteries automobile déchargée : en charge, le sulfate de plomb se transforme en plomb métallique et acide sulfurique sur l'électrode négative et en dioxyde de plomb et acide sulfurique sur l'électrode positive.

L'eau influe d'une manière importante sur la capacité de décharge de l'électrode. Etant donné que cette eau est répartie en eau de surface et en eau de structure, chacune joue son rôle.

Le mécanisme de réduction électrochimique à deux électrons de  $\text{PbO}_2$  en milieu sulfurique donnant l'hydroxyde de plomb qui réagit chimiquement avec les sulfates pour former le sulfate de plomb selon les réactions suivantes [34] :



# ***CHAPITRE II : Polyaniline***

## Chapitre II : La polyaniline

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs intrinsèques ont été découverts dans les années 70 par Shirakawa [36].

Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PANI) (Figure I.1), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées [37].

Les principales classe de polymères conducteurs intrinsèques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines. Ils pourraient avoir des applications très intéressantes dans le domaine des composants électriques et électronique (aéronautique, astronautique), puisqu'ils sont très légères, ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organique, matériaux électroluminescents, revêtement pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, matériaux enduisent antistatique et anti corrosifs, sondes et batteries...etc. Ces polymères sont obtenus par électrosynthèse par voie chimique ou oxydative suivant les applications [38].

Parmi ces polymères, la polyaniline (PANI) est le plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités supérieures à  $10^2$  S/cm [39].

### II.1. Les différentes structures de la polyaniline

La polyaniline est un poly (cycle aromatique) comportant des cycles benzéniques reliés entre eux dans la position para par des atomes d'azote (structure idéale).

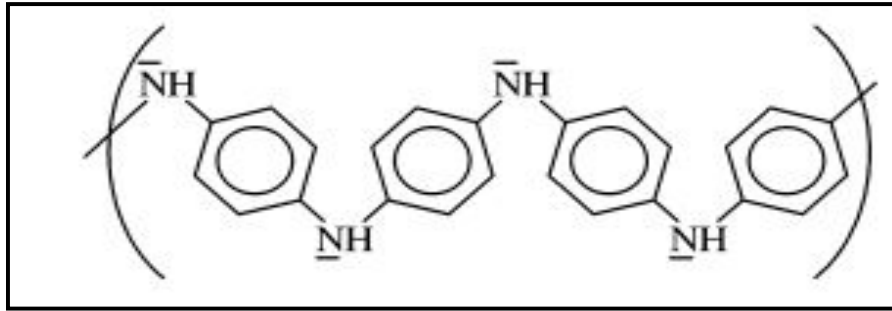


Figure II.1. Structure de la polyaniline

Le polymère est issu du couplage tête à queue de radicaux de l'aniline formés par oxydation du monomère, et existe sous trois états d'oxydation, formes stables qui peuvent être protonées ou non (cf. figure II.2).

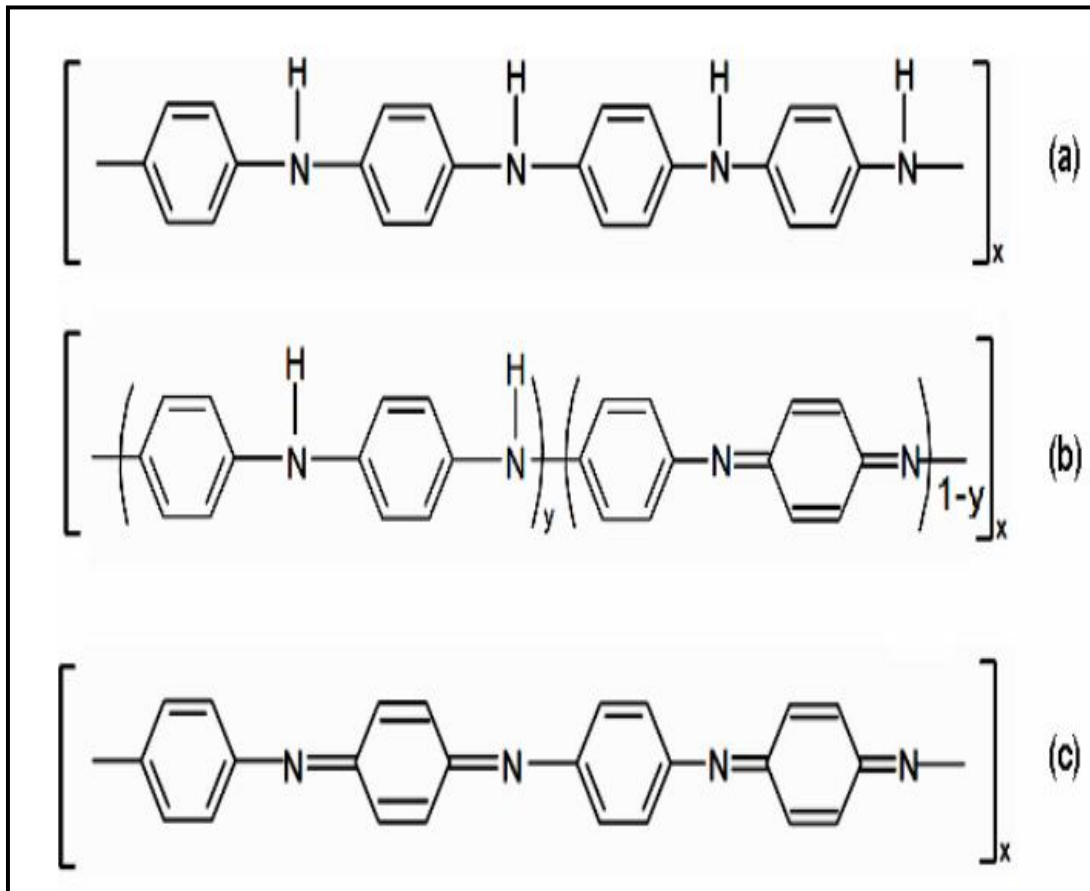
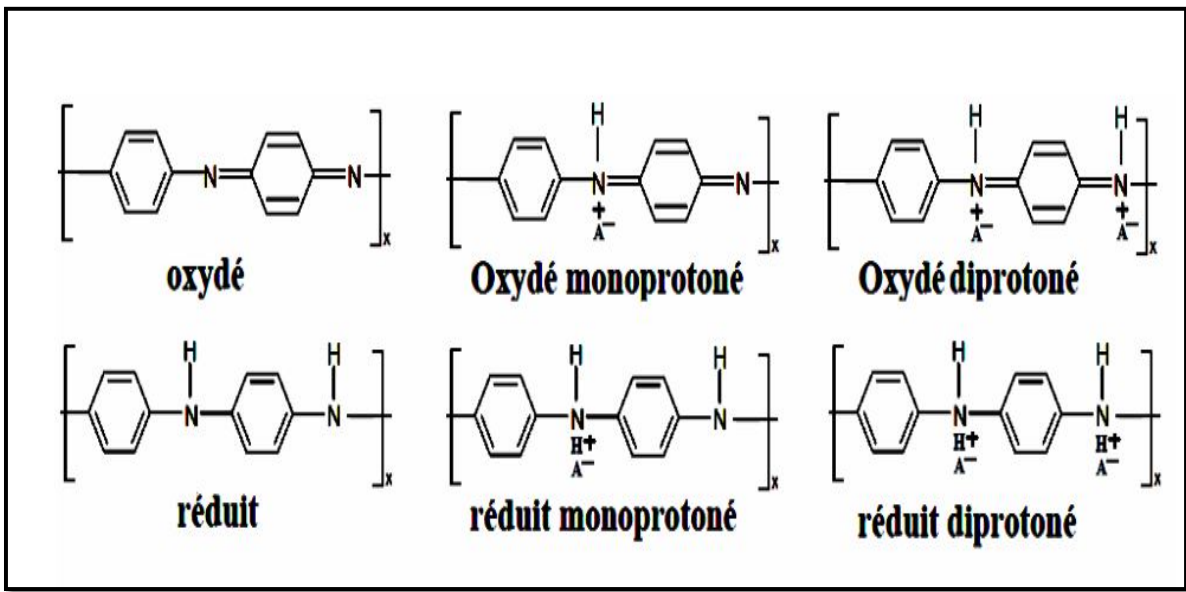


Figure II.2. Les différentes formes de la polyaniline base; (a): la leuco-éméraldine, (b): l'éméraldine, (c) : la pernigraniline.

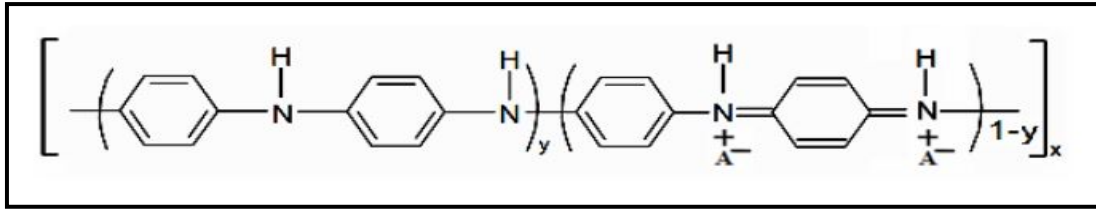
La forme non dopée (isolante) de la polyaniline est souvent dite éméraldine base. Après dopage, on obtient des sels d'éméraldine. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline qui autorise plusieurs états réduits et oxydés (Fig.II.2) qui influent sur les performances de la conductivité.

Parmi ces différentes formes du polymère, seul change l'état d'oxydation de l'azote : son nombre d'oxydation moyen passe de -1 (polyleucoéméraldine) à -0,5 (polyéméraldine) puis 0 (polypernigraniline) [40].



**FigureII.3.** Les différentes configurations des motifs de la polyaniline

L'éméraldine base dopée est la forme la plus conductrice de la polyaniline. Elle consiste en une suite égale de motifs réduits  $[-(C_6H_4)-N(H)-(C_6H_4)-N(H)-]$  et oxydés  $[-(C_6H_4)-N=(C_6H_4)=N-]$  (figures II.2 et II.3). L'éméraldine dopée peut atteindre des niveaux de conduction assez élevés (régime de conduction métallique) lorsqu'elle est dopée au maximum; le matériau est alors une suite égale d'unités réduites et d'unités oxydés diprotonnées (Figure I.4), c'est la forme la plus communément utilisé [39].



**Figure II.4.** La polyaniline dopée (couleur verte en solution)

## II.2. Synthèse

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

Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI [41].

Deux voies de synthèse peuvent donc être adoptées : chimique ou électrochimique.

### II.2.1. Synthèse chimique

L'aniline peut être oxydée par un oxydant inorganique, tel que le peroxydisulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Le milieu réactionnel le plus souvent utilisé est aqueux et acide, en particulier acide sulfurique ou acide chlorhydrique avec un pH compris entre 0 et 2. La concentration en monomère varie de 10<sup>-2</sup> à 1 mol/L. La température de la réaction est régulée à 0 °C dans le but de limiter les réactions parasites.

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

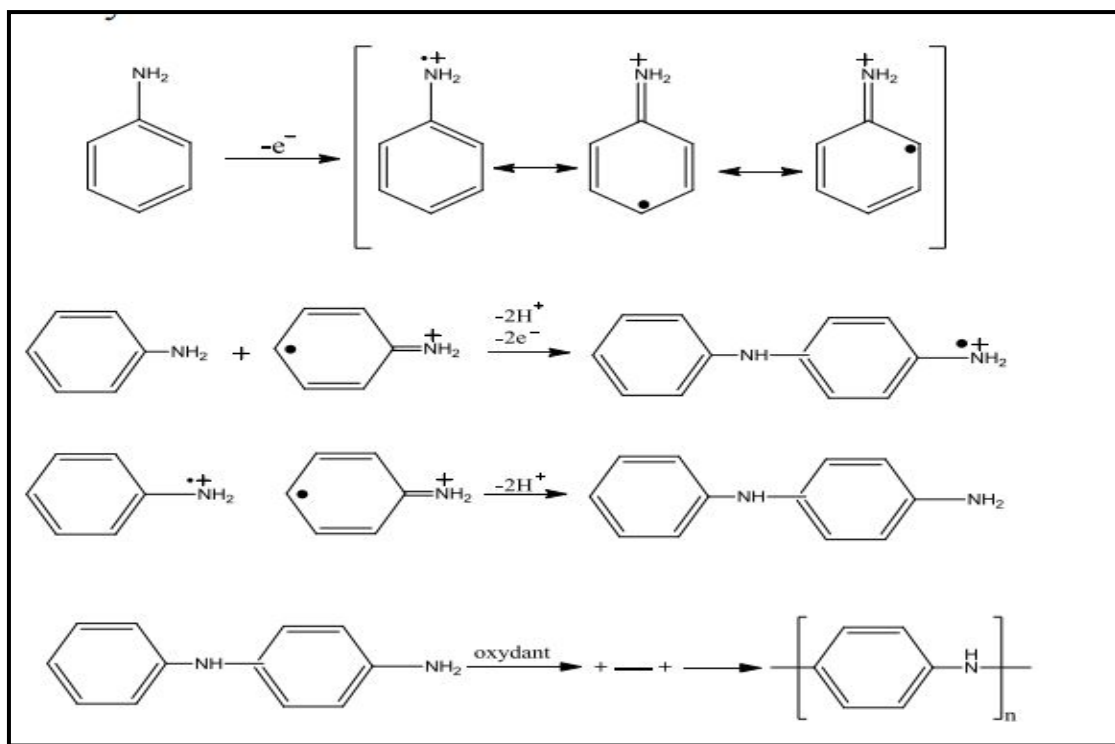


Figure II.5. Mécanisme de polymérisation de l'aniline [42]

## II.2.2. Synthèse électrochimique

La méthode consiste en l'oxydation anodique de l'aniline sur électrode métallique inerte (type platine), à potentiel ou intensité contrôlé. Théoriquement, deux électrons sont nécessaires pour oxyder l'aniline en polyleucoéméraldine. Cependant, le polymère s'oxyde en même temps que le monomère, ce qui requiert une fraction d'électron supplémentaire (en tout, on admet qu'il faut 2,7 électrons par unité monomère pour réaliser la polymérisation, les 0,7 électrons supplémentaires conduisant à une forme oxydée intermédiaire entre polyéméraldine et polypernigraniline). Si on la compare à la méthode chimique, la synthèse électrochimique offre l'avantage d'être « propre », car elle permet d'éviter toute étape d'extraction du mélange monomère-oxydant-solvant. Un deuxième avantage est de pouvoir suivre l'évolution de la polymérisation en temps réel (par voltampérométrie cyclique par exemple) [39].

### II.3.Mécanisme de conduction de la polyaniline

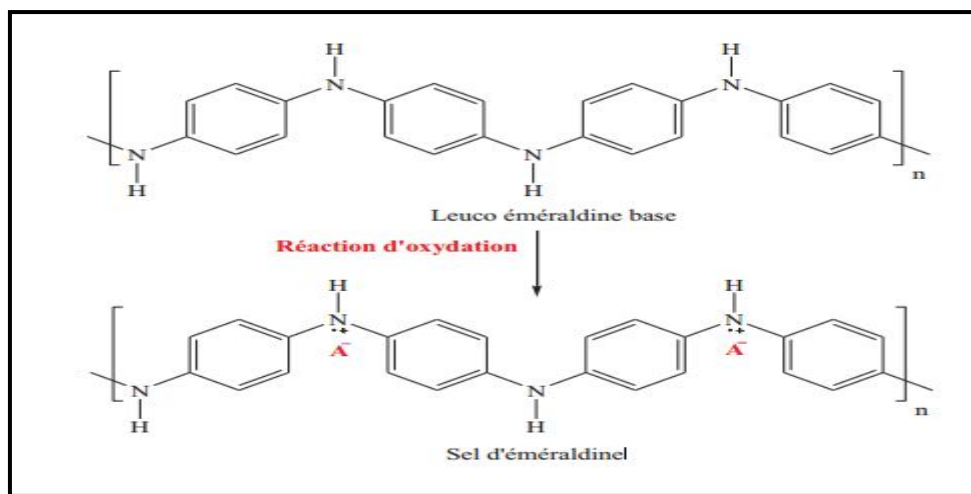
#### II.3.1. Conduction électronique

La conductivité des polymères conducteurs est comprise entre 1 et 100 S.cm<sup>-1</sup>. Elle peut atteindre jusqu'à 10<sup>5</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour le polyacétylène. Rappelons que la conductivité d'un conducteur est comprise entre 10<sup>4</sup> et 10<sup>7</sup> S.cm<sup>-1</sup> ( $\sigma(\text{Pb}) = 22 \cdot 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ), celle d'un semi-conducteur entre 10<sup>-8</sup> et 10<sup>3</sup> S.cm<sup>-1</sup> ( $\sigma(\text{PbO}_2) = 5 \cdot 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et que celle d'un isolant est inférieure à 10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> ( $\sigma(\text{TiO}_2) = 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ ), concernant la polyaniline, sa conductivité est mesurée expérimentalement dans la littérature pour des valeurs comprises entre 1 et 3. 10<sup>2</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Ces polymères montrent le comportement électronique d'un semi-conducteur. Les orbitales atomiques des atomes du polymère sont combinées pour former des orbitales moléculaires (OM) occupées ou non par des électrons. Les Oms occupées forment une bande de basse énergie (plus stable) appelée bande de conduction et les Oms vacantes forment un second groupe de plus haute énergie nommé bande de valence.

#### II.3.2. Dopage de la polyaniline

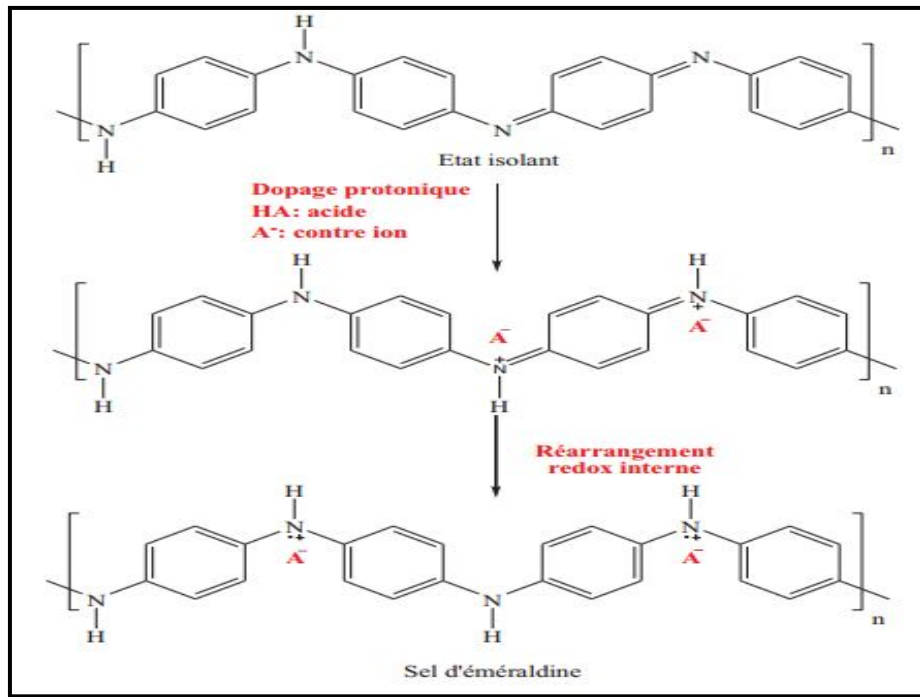
Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, la plus grande particularité de la PANI est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides de Lewis ou par simple protonation de la forme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

Le dopage acide de la PANI peut être réalisé lors de sa synthèse. Le milieu étant acide, les deux processus se font simultanément. Ce dopage s'effectue sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'émeraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox (Figure II.6)



**Figure II.6-** Formation du sel d'émeraude lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.

Dans le dopage par protons, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines. Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines [35].



**Figure II.7.** Formation du sel d'émeraude lors du dopage protonique de l'émeraude base.

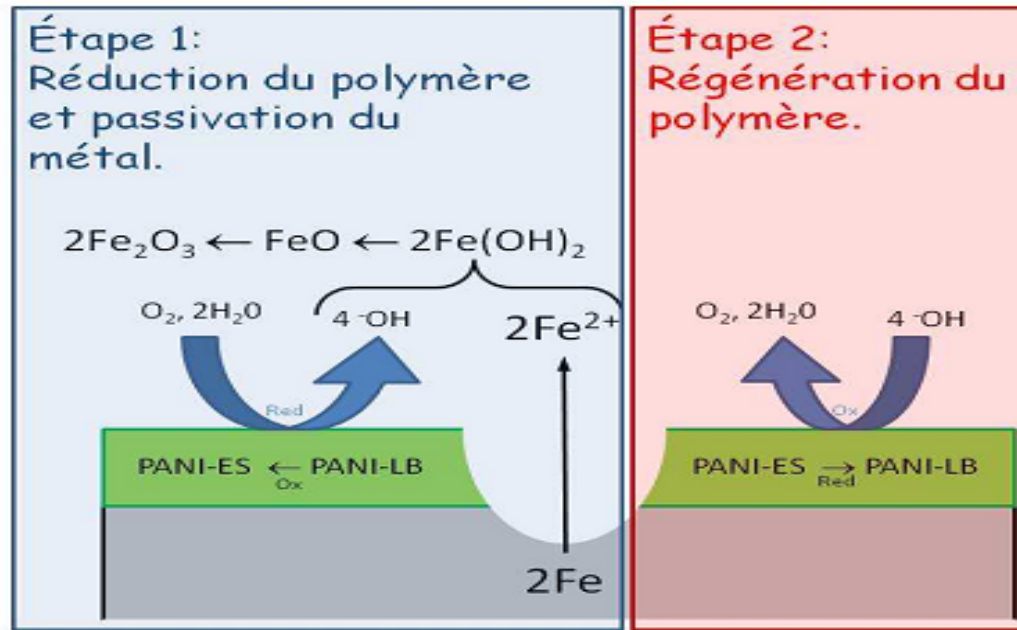
Le dopage protonique offre la possibilité de doper et de dédoper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH. Il offre aussi une grande souplesse d'utilisation à la PANI. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la PANI dans les solvants usuels [35].

Sous sa forme basique sans dopage, la PANI a une conductivité inférieure à  $10^{-4}$  S/m. Cette conductivité faible est due à sa bande d'énergie élevée (3.8 eV) entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Pour obtenir une délocalisation de charge, la PANI, comme les autres polymères conducteurs intrinsèques, doit être dopée. Dans le cas de la PANI, le dopage acido-basique peut être appliqué à l'éméraldine base. Cela se réalise à l'aide de l'acide de Bronsted ou de l'acide de Lewis. L'oxydation partielle de l'éméraldine base conduit à la formation du sel d'éméraldine conducteur. Dans ce processus, les groupes d'imine sont protonnés par un acide et simultanément les anions sont incorporés dans le système de polymères. Les interactions entre les charges positives et les électrons  $\pi$  peuvent créer une distribution de charge uniforme. Le niveau de protonation se limite à 0.5 pour l'éméraldine base qui contient 50 % de liaison d'imine. Tout d'abord, la PANI a été dopée par des acides comme : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>...etc, la conductivité peut atteindre 100 S/m. Un grand progrès a été réalisé par Cao et al en utilisant les acides organiques fonctionnalisés. La présence d'anions massifs sépare les chaînes moléculaires de polymère et diminue l'interaction entre les chaînes afin de rendre les polymères solubles [36].

#### II.4. Mécanisme de maintien de l'état de passivation des métaux

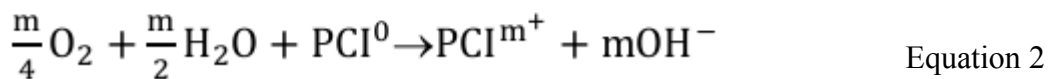
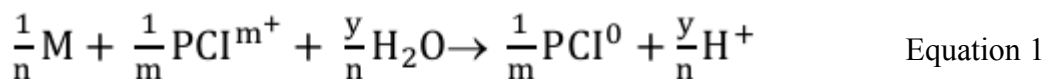
Les mécanismes de protection contre la corrosion des métaux passivables par un polymère conducteur, et en particulier de la polyaniline, ont été principalement modélisés dans le cas du fer ou des aciers [43-45]. Le principe de recouvrement des métaux passivable par un polymère conducteur est qu'il permet de passiver la surface métallique exposé à l'électrolyte bien que ce polymère reste conducteur. Dans le cas du dépôt de PANI sur le fer, un complexe Fe-PANI est formé lors du dépôt de polyaniline, ce complexe a des propriétés catalytique de réduction de l'oxygène atmosphérique ou dissout en solution, les 3 réactions qui permettent la passivation du fer après dépôt 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 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 a la réduction de l'oxygène présent en solution. Lors de cette seconde étape l'oxygène est réduit en anions hydroxydes qui se combineront alors avec les cations ferreux formés lors de la première étape pour former de l'hydroxyde de fer (figure II.8) [44-46].



**Figure II.8.** Schéma du mécanisme de passivation du fer recouvert par la polyaniline [44-46]

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



L'équation 1 correspond à la réduction du polymère et à l'oxydation du métal. L'équation 2 correspond à la régénération du polymère sous sa forme oxydée. Ces réactions

illustrent les phénomènes de catalyse de la réaction de l'oxygène dissout en solution par le complexe Fe-PANI.

## II.5. Les applications des polymères conducteurs

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux (Figure II.9). À l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique. Les applications principales des polymères organiques peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit [35]:

a) Applications à l'état conducteur (dopé) :

- Electronique plastique (électrodes et circuits)
- Adhésif conducteur
- Blindage électromagnétique
- Revêtement antistatique
- Peinture conductrice
- Revêtement anticorrosion

b) Applications utilisant le processus du dopage/dédopage :

- Dispositifs électrochromes
- Capteurs chimiques
- Capteurs biochimiques
- Capteurs thermiques
- Batteries rechargeables

c) Applications à l'état non dopé :

- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)
- Dispositifs d'affichage (OLED)
- Laser polymère
- Isolation de câbles à haute tension
- Revêtement anticorrosion



Figure II.9. Domaine d'application de la polyaniline [35]

# ***CHAPITRE III : Matériels et Méthode***

## Chapitre III : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous exposons la méthode de préparation et le processus de fabrication des plaques négatives, la méthode de synthèse de la polyaniline et les techniques expérimentales d'analyse utilisées (techniques électrochimiques, techniques physico-chimiques), produits chimiques et matériels utilisés.

### III.1 Produit chimiques et matériels utilisés

Le tableau III.1 regroupe les produits chimiques et les réactifs utilisés

**Tableau III.1** : produits chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Aspect	Pureté (%)
<b>Produit de synthèse de polyaniline</b>			
Aniline	$C_6H_7N$	Liquide	99,5
Acide chlorhydrique	HCL	Liquide	37
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_8$	Solide	98,5
Méthanol	$CH_3OH$	Liquide	99
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Liquide	95
Diméthyle sulfoxide	$C_2H_6OS$	Liquide	99,9
Tetrahydrofuran	$C_4H_8O$	Liquide	99,5
Bromure de potassium	KBr	Solide	99,9
<b>Produits de préparation de la plaque négative</b>			
Plomb libre	Pb libre	Poudre	99,98
Oxyde de plomb	PbO	Poudre	

### III.2. Synthèse de polyaniline

Dans une fiole de 100 ml on a préparé une solution oxydante de persulfate d'ammonium (14,16g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 50 ml d' $\text{H}_2\text{O}$ ). Par la suite la solution a été refroidit pendant un temps de 1h.

Dans une deuxième fiole de 100 ml, on a préparé une solution de 5ml d'aniline et 25ml d'eau et un volume 4.4 ml de HCl (0.1M) sous agitation pendant 1h, en même temps on refroidie le système a une température entre 0 et 3 °C, après 1h on ajoute la solution d'oxydant ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) goutte à goutte, et après on laisse le produit se polymérise pendant 4h.

A la fin de synthèse notre mélange se colore pour passer de l'incolore au bleu jusqu'à la formation d'une solution colloïdale d'un précipité vert foncé indique la formation de sel d'éméraldine. Ce précipité est ensuite lavé à deux reprises par 50 ml de solution de HCl 0.1M puis filtré sous vide à l'aide d'une pompe, Le produit obtenu est séché dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures. La PANI obtenue est broyée à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre fine, elle est ensuite gardée dans des fioles hermétiques, disposées dans un endroit frais et sec, avant d'être caractérisée.

### III.3. Préparation des plaques négative

#### III.3.1. Fabrication industrielle des plaques (sans modification)

##### III. 3.1.1. Préparation de l'oxyde de plomb

La première étape de la fabrication de la batterie au plomb est la préparation de mono-oxyde de plomb (PbO). C'est une espèce de poudre de couleur verte (oxyde de plomb(PbO)). Le principe d'obtention de l'oxyde de plomb est l'oxydation partielle du plomb par l'oxygène de l'air favorisée par brossage mécanique, et extraction des produits finis par transport pneumatique grâce à l'air utilisé pour provoquer l'oxydation. Le plomb est oxydé à l'interface plomb/air de telle sorte que le taux d'oxydation en un temps donné est proportionnel à la surface spécifique de plomb, or la surface spécifique de plomb dépend de son état de division qui lui-même dépend de l'énergie réalisée par l'agitateur.

### III. 3.1.2. Fabrication des grilles

Les grilles sont fabriquées avec du plomb dur à 1.7-1.9% en antimoine à différentes épaisseurs selon le type de la plaque négative ou positive. Celles-ci sont obtenues après passage du plomb fondu dans des empreintes et refroidies par la suite à jets d'eau.

### III. 3.1.3. Fabrication de la pâte

Les oxydes à hautes teneur en oxyde de plomb permettent l'obtention de pâte pour les plaques d'accumulateur.

Le protocole de fabrication de la pâte suivi à l'usine est présenté en figure III.1.

Les fibres de verre et les additifs sont d'abord placés dans le malaxeur, puis la quantité théorique d'eau est versée. Ce premier mélange est brassé pendant 5 minutes. La quantité d'oxyde (PbO) est ensuite versée, en une seule fois, dans le malaxeur. On forme alors « la pâte à eau » qui est malaxée pendant un temps bien déterminé (5 minutes). L'acide sulfurique concentré (environ 5M) est ensuite ajouté petit à petit à la pâte à eau selon un débit de (4 l/min). Une fois que la quantité théorique d'acide est versée, un excès d'eau est ajouté à la pâte afin d'abaisser sa température et d'ajuster sa plasticité. Le malaxage se termine lorsque la température de la pâte atteint 40-44°C et que sa plasticité permet l'empattage. La fabrication d'une pâte dure environ trente minutes. L'eau est ajoutée suivant la consistance de la pâte voulue. Après un temps de malaxage suffisant. La formule de la plaque négative est préparée séparément. Le tableau III.2 regroupe la formulation des plaques.

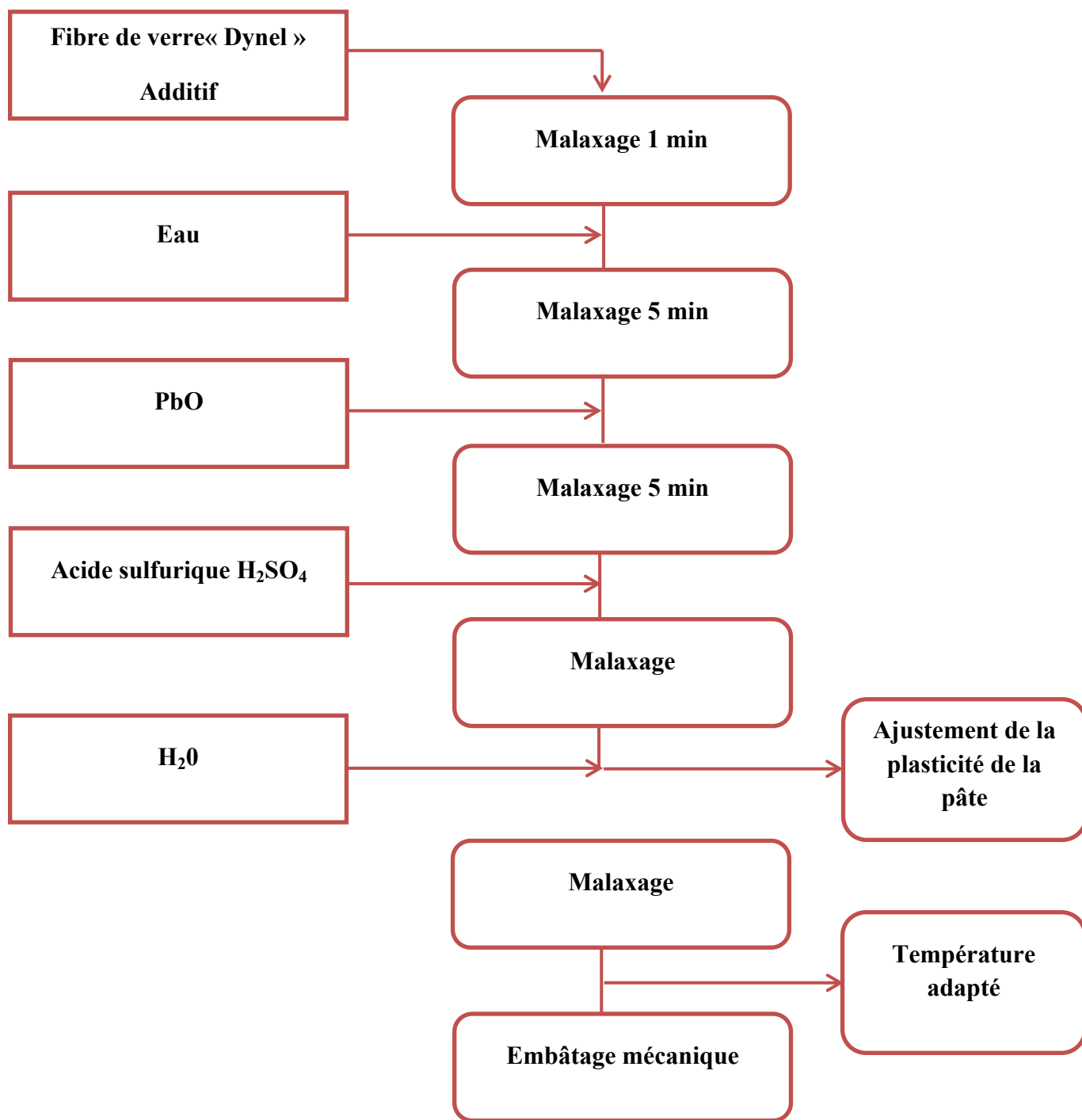


Figure.III.1 : Protocole de fabrication de pâte industriel

**Tableau III.2** .Formulation de pâte obtenue industriellement

Produit	Quantité
Quantité d'oxyde de plomb (PbO) (Kg)	<b>500</b>
Quantité théorique d'eau (L)	<b>50</b>
Quantité d'acide sulfurique (L)	<b>33</b>
Quantité mélange noire (Kg)	<b>5</b>
Quantité de fibre de verre (dynel) (Kg)	<b>0.6</b>
Quantité d'eau en excès (L)	<b>1.5</b>

### III. 3.1.4. Empâtage des grilles de collecteurs

Lors de la fabrication des plaques, la matière active est appliquée sur la grille sous forme d'une pâte assez épaisse et passent dans un tunnel (température interne de l'ordre de 240°C) où elles sont pré-séchés, le but de ce séchage au cours de l'embâtage est d'éliminer un peu d'eau pour rendre la surface de la plaque non collante et créer des pores dans la masse active facilitent la pénétration de l'air donc l'oxydation du plomb métal.

### III. 3.1.5.Le curing

L'électrode fabriquée est empilée verticalement sur des palettes dans une salle. Et il est subi la même phase de mûrissage. Le stockage de la plaque est de 24 heures. L'embâtage verticale facilite la conservation de chaleur et favorise une homogénéité de texture au cours de cette opération de murissage qui est longue et a pour but d'une part de sécher la plaque et d'autre part d'oxyder le plomb libre contenu dans la pâte.

Les plaques muries subissent alors l'opération dite de formation.

### III. 3.1.6.Formation

La plaque montée dans des bacs de formation pour l'électrolyse c'est-à-dire que cette dernière transforme la pâte en matière active, l'électrolyse se fait en milieu acide sulfurique à 9° Baumé (densité 1.07). La plaque destinée à être positive est placée en cathode. Les plaques

négatives sont formées de plomb spongieux (Pb). La durée de formation est de 24 heures. A la fin les plaques subissent un séchage normal dans des étuves.

### III. 3.2. Fabrication des électrodes négatives modifiées

Dans cette partie nous avons mélangé les produits nécessaires à la fabrication de la plaque négative à l'aide d'un mélangeur au laboratoire de contrôle qualité au niveau de l'usine jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène, l'acide sulfurique est ajouter à l'aide d'une burette.

Le tableau III.3 résume les produits et la quantité nécessaire pour fabriquer 500 gr de PbO. L'empattage des grilles a été réalisé manuellement. Après cette étape les plaques suivent les mêmes étapes de fabrication industrielle.

**Tableau III.3.** Formulation de pâte obtenue industriellement avec la PANI.

Produit	Quantité
Quantité d'oxyde de plomb (PbO) (Kg)	<b>99.65 ou 99.40</b>
Quantité théorique d'eau (L)	<b>0.012</b>
Quantité d'acide sulfurique (L)	<b>0.076</b>
Quantité de fibre de verre (Kg)	<b>0.00012</b>
Quantité d'eau en excès (L)	<b>0.003</b>
Polyaniline (g)	<b>0.25 ou 0.5</b>

## III.4. Montage expérimentale

### III.4.1. Chaîne de mesure électrochimique

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un équipement électrochimique (Autolab (potentiostat / Galvanostat modèle 302N) au niveau de laboratoire traitement et mise en forme des polymères.). Le logiciel NOVA permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques. Le logiciel est piloté par un ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettent d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques.

### III.4.2. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance de 250 ml et munie de cinq colles. Cette cellule est munie d'un couvercle à cinq rodages permettant d'introduire une électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturée et une contre électrode en platine (Annexe. A. 1).

### III.4.3. Préparation des électrodes du travail

#### III.4.3.1. Préparation de l'électrode de plomb (99.98 %)

L'électrode est découpée mécaniquement à l'aide d'une plaque d'acier, puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable, sauf la surface active  $1.2 \text{ cm}^2$ . Avant chaque manipulation, l'électrode de plomb est soigneusement poli mécaniquement à l'aide d'une polisseuse (Minitech 233) (Annexe. A.3) on utilisant de papiers abrasifs de granulométrie (600,800, 1200) sous écoulement d'eau puis immergée à l'acétone et à l'eau distillée. Cette étape est délicate vu l'importance de l'état de surface dans les phénomènes de corrosion.

#### III.4.3.2. Préparation de la plaque négative

L'électrode de la plaque négative est préparée de la même manière que l'électrode de plomb mais concernant l'enrobage nous avons utilisé de vernis noir, et de la colle à bois à la place de la résine. La surface de l'électrode est  $10 \text{ cm}^2$ .

### III.4.4. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (E.C.S), schématisée par la séquence électrochimique  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ . Celle-ci présente un potentiel de + 0.241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail (2mm) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

### III.4.5. Electrode auxiliaire

L'électrode utilisée est un fil de platine de 1m. Elle permet d'imposer le courant qui traverse la cellule et il est placé en parallèle à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

### III.4.6. L'électrolyte

La solution électrolytique est une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M, elle a été préparée à partir de l'acide sulfurique concentrée et l'eau distillée.

## III.5. Techniques expérimentales utilisées

### III.5.1. Techniques de caractérisation de la polyaniline

#### III.5.1.1. Caractérisation par IRTF

Dans le but de confirmer et d'identifier les groupements présents dans la structure chimique de polymère synthétisé, l'analyse spectroscopique d'absorption dans l'infrarouge a été réalisée sur des pastilles de poudre dans le KBr, au moyen d'un spectromètre de marque SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### •Préparation de l'échantillon

Elle consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement bromure de potassium (KBr) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

### III. 5.1.2. Caractérisation par UV-Visible

L'analyse spectroscopique par UV-visible a été réalisée sur un appareil SHIMADZU modèle UV-2401 PC en effectuant un balayage de longueur d'onde entre 200 et 900 nm, les particules de l'échantillon sont en suspension supporté par l'huile de silicone dont les pics d'absorption les moins intenses sont situées dans l'intervalle, Pour chaque échantillon la masse prise est de 5 mg.

### III .5.1.3. Analyse thermogravimétrique

Cette caractérisation a pour objectif la détermination, entre autre de l'étendue du domaine de stabilité thermique de polymère synthétisé. L'analyse thermogravimétrie est réalisée par une thermo balance de type SETARAM MTB, sous vide.

### III .5.1.4. Caractérisation microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. L'étude de la morphologie d'échantillon a été faite par l'instrument «Quanta 600», à 15 et 20 Kv.

### III.5.2. Techniques électrochimiques [37]

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

### III.5.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation ...etc.

La mesure du potentiel  $E = f(t)$  a de nombreuses applications, dont on cite :

- La détermination des conditions d'emploi d'un métal ou d'un alliage en fonction de la concentration d'un réactif donné (corrosion et passivation).
- La détermination du comportement d'un matériau vis-à-vis d'un réactif donné.

### III.5.2.2. Courbes de polarisation

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

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

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

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'exploitation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $i_{\text{corr}}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes  $E = f(\log i)$  doivent être linéaire sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de diffusion ou passivation.

### III.5.2.2. 1. Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)

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

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts  $\Delta E$  autour du potentiel de corrosion et de détermination le courant  $\Delta i$  correspondant.

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2.3 i_{\text{corr}}} \left( \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right) \quad \text{Equation III .1}$$

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

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

- Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe ;

- Ne nécessite qu'un balayage faible de  $\pm 10$  ou  $\pm 20$  mV autour du potentiel à courant nul ;
- Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon.

### III.5.2.2. 2. Mesures de polarisation (Tafel)

Les densités de courants et potentiels de corrosion sont déterminées par extrapolation des droites de Tafel cathodique de la réduction des protons (pente  $\beta_c$ ) et anodique (pente  $\beta_a$ ) de l'oxydation du plomb en sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M, avec un balayage de potentiel -250 mV et + 250 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 0.2 mV/s après la stabilisation du système en circuit ouvert.

L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel Autolab 302N, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce dernier calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

### III.5.2.2. 3. Voltampérométrie linéaire

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Dans notre travail cette méthode est appliquée dans le but de vérifier le dégagement de l'hydrogène à l'électrode négative de la batterie au plomb acide. Le balayage du potentiel appliquée est de -1.4 à -0.8 V/ E.S.C à une vitesse de balayage de 5 mV/s.

### III.5.2.3. Voltampérométrie cyclique (VC)

#### III.5.2.3.1. Principe

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état

non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps.

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme. Les voltammogrammes permettent d'identifier les potentiels des pics d'oxydation et de réduction correspondant à des phénomènes de la réaction de la solution avec la matière active.

Le balayage du potentiel appliqué dans notre travail est de -1 à 0 V ce domaine correspond au domaine d'oxydation et réduction de sulfate de plomb à l'électrode négative de la batterie au plomb. La vitesse appliquée est de 5mV/s.

### III.5.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

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

En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions.

Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs

paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système ( $R\Omega$ ). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des ordonnées donne une bonne approximation de la résistance du système étudié ( $R\Omega + R_t$ ). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte  $R\Omega$ ) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge  $R_t$ ). La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice.

Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

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

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

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

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

Les études d'impédance électrochimiques sont réalisées en appliquant une tension avec une amplitude 10V autour du potentiel de circuit ouvert ou le potentiel appliqué pour un intervalle de fréquences compris entre  $10^5$  Hz et  $10^{-3}$  Hz. La solution de 250 ml de l'acide sulfurique 0.5 M est utilisée pendant la mesure d'impédance. L'électrode est ensuite introduite en solution puis la mesure d'impédance est lancée après la stabilisation du système en circuit ouvert ou en potentiel imposé.

# ***CHAPITRE IV : Résultats et discussions***

## Chapitre IV : Résultats et Discussions

Ce chapitre décrit les résultats obtenus par les différentes méthodes : électrochimiques ou chimie-physique en absence et en présence des différentes concentrations de la polyaniline dans la solution d'acide sulfurique 0.5 M.

Le but de ce travail vise le développement d'un accumulateur au plomb acide aux propriétés améliorées, en utilisant de la polyaniline dans l'électrolyte de l'accumulateur plomb acide. Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées: voltammétrie linéaire et cyclique, techniques de polarisation (Tafel,  $R_p$ ), Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

### IV.1. Caractérisation de la polyaniline

#### IV.1.1. L'analyse par IRTF

La figure VI.1 présente le spectre d'IRTF de la polyaniline synthétisé.

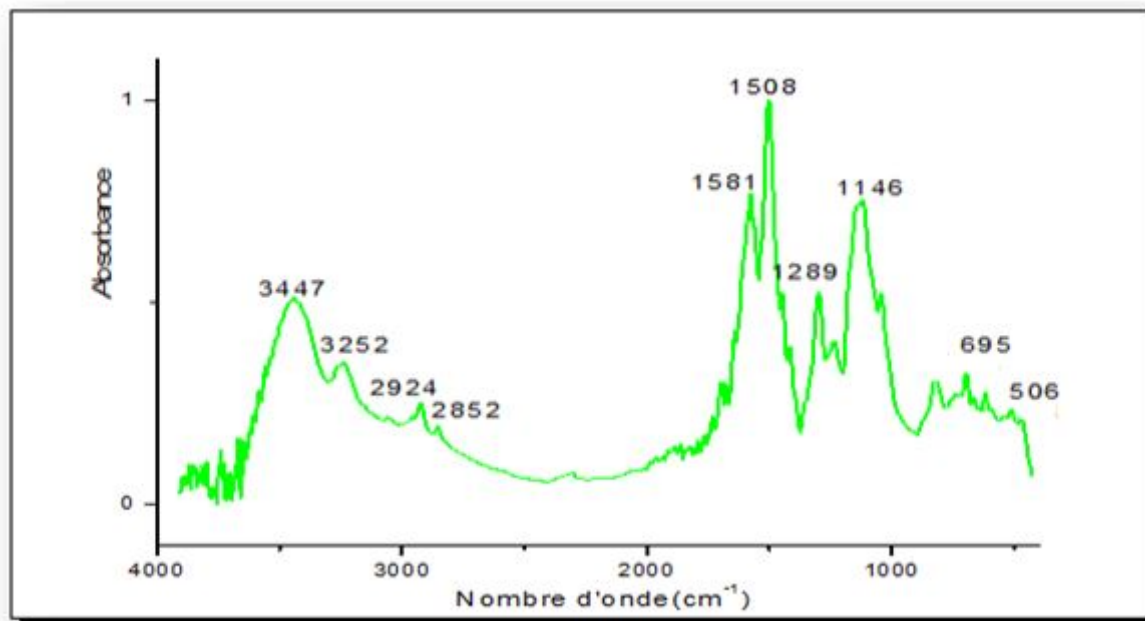


Figure. IV.1. Spectres IRTF de la Polyaniline synthétisé.

Sur ce spectre on a relevé les bandes caractéristiques suivantes :

- Une large bande entre 3447 et 3252  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à l'élongation des liaisons N-H et O-H ;
- Des crêtes près de 2924 et 2852  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de C-H ;
- Des bandes intensives de près de 1581  $\text{cm}^{-1}$  et s'approchent de 1508  $\text{cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations des liaisons C=C des cycles quinoïde du système (N=Q=N) et des liaisons C-C des cycles benzénoïde du système (N-B-N) respectivement.
- En outre, deux bandes à 1289 et 1146  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de la liaison C-N du système (N-B-N) et des liaisons C=N du système (N=Q=N) respectivement;
- Enfin le pic situé à 695  $\text{cm}^{-1}$  est du à la déformation C-H hors plan, sa présence est lié aux noyaux aromatiques, et à 506  $\text{cm}^{-1}$  le pic correspond à la vibration du cycle aromatique ;
- A1581 absorbance du groupement benzénoïde 0,71 ;
- A1508 absorbance du groupement quinoïde 0,98;  $A_{1581} / A_{1508} = 0,72$   
Cette valeur représente l'abondance relative des deux groupements dans l'échantillon, elle nous indique que les groupements quinoïdes se convertissent en groupements benzénoïdes [51-54].

#### **IV.1.2. L'analyse par UV-Visible de PANI**

La figure IV.2 montre le spectre UV-Visible de la PANI obtenu.

Ce spectre montre que la transition électronique  $\pi-\pi^*$  des groupements benzénoïde est caractérisée par la présence du maxima d'absorption situé à 330 nm pour l'EB. La bande observée à 626 nm pour l'EB est caractéristique des cycles quinoïdes [54].

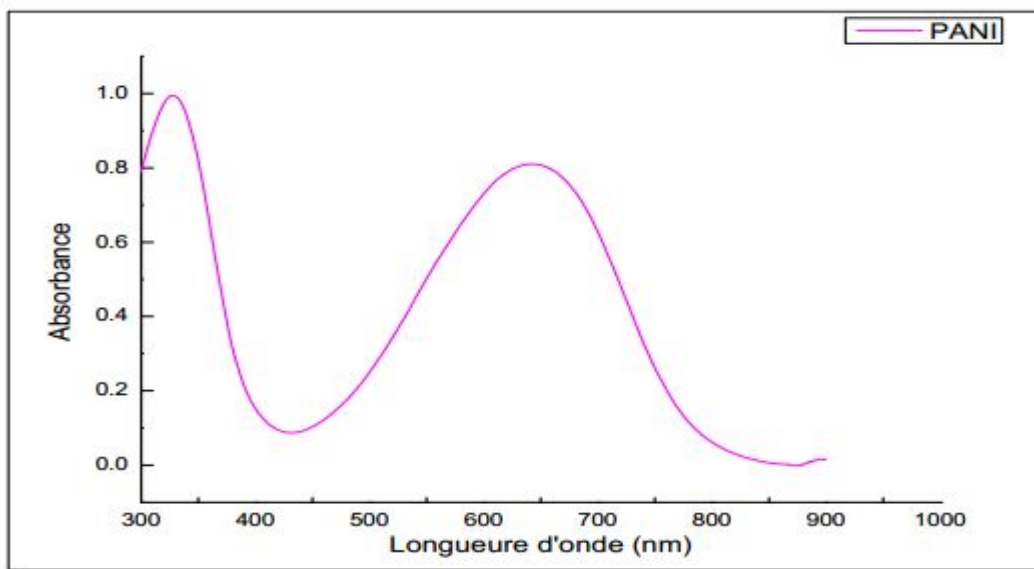


Figure. IV.2. Spectre UV-Visible de la polyaniline

#### IV.1.3. L'analyse par le MBE de PANI

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de fournir rapidement des informations sur la morphologie surfacique d'objets solides.

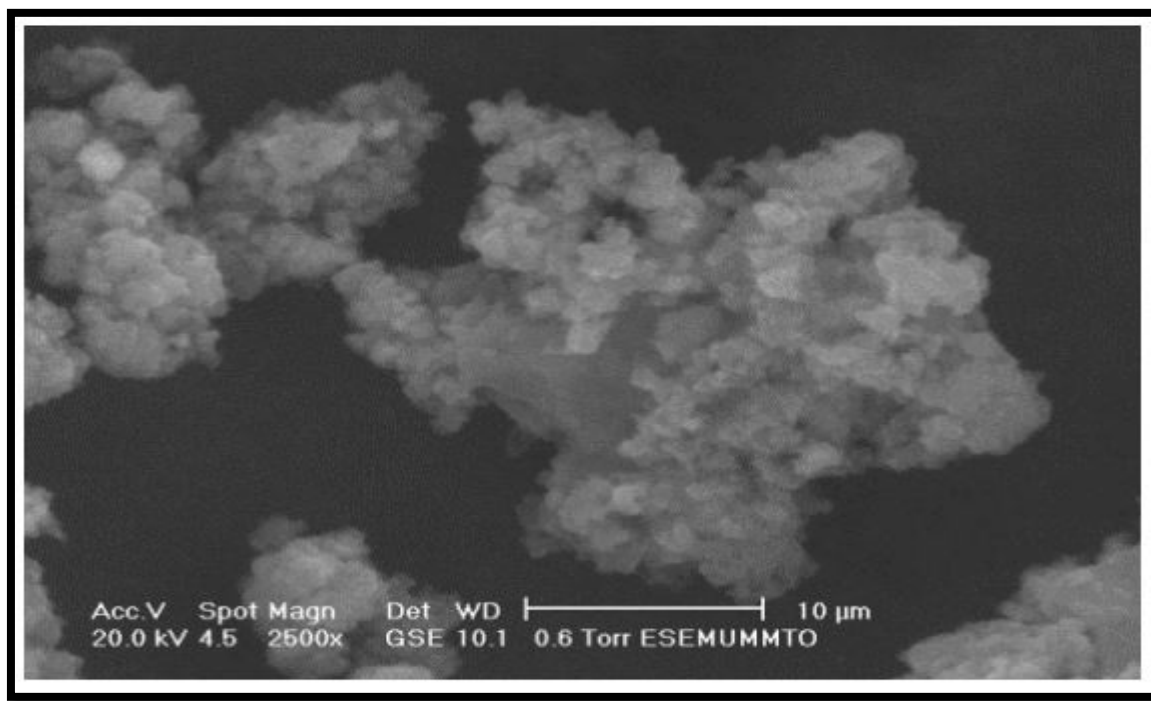
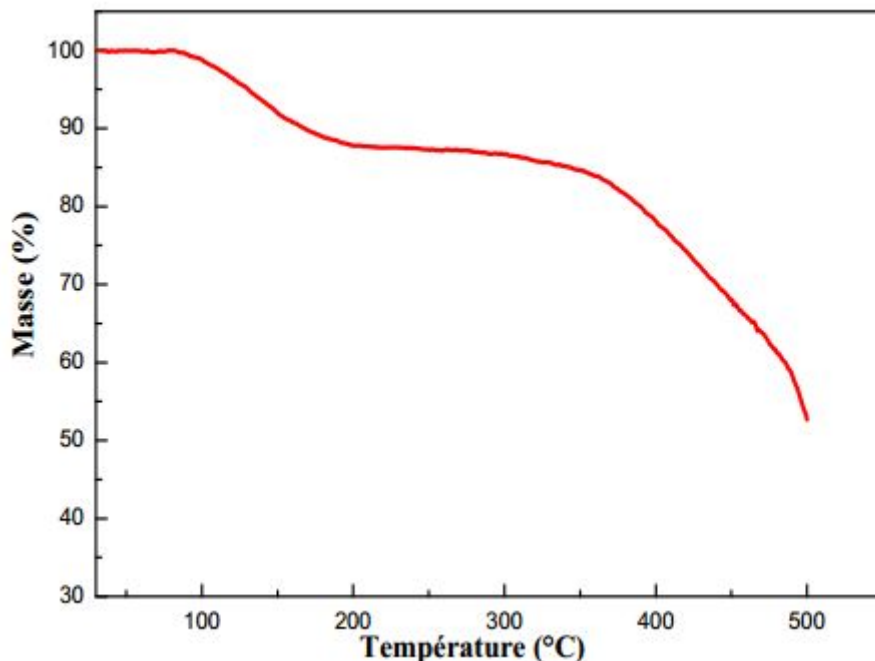


Figure. IV.3. microscopie électronique à balayage de PANI

L'aspect superficiel du polymère indique la formation d'agrégats difformes. Il existe une large distribution de taille des particules formées lors de l'étape de polymérisation.

#### **IV.1.4. L'Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Le thermogramme présenté sur la figure IV.4 donne la perte de masse en fonction de la température.



**Figure IV.4.** ATG de PANI

On a observé une faible perte de masse graduelle, de moins de 20 % entre 24 et 140° C qui correspond à la vaporisation d'eau faiblement et fortement liée. Par contre, il y a une chute de masse importante d'environ 40 % entre 140 et 420°C qui associée à la perte du dopant (HCl). Il est remarquable que plus de 50% de la masse initiale avoir pu être conservée. Cette masse résiduelle est associée à la présence de polymère réticulé qui se forme à hautes températures pour PANI [55].

## **IV.2. Etude électrochimique de l'électrode de Pb alliage dans l'acide sulfurique 0.5 M**

### **IV.2.1. Voltammétrie cyclique**

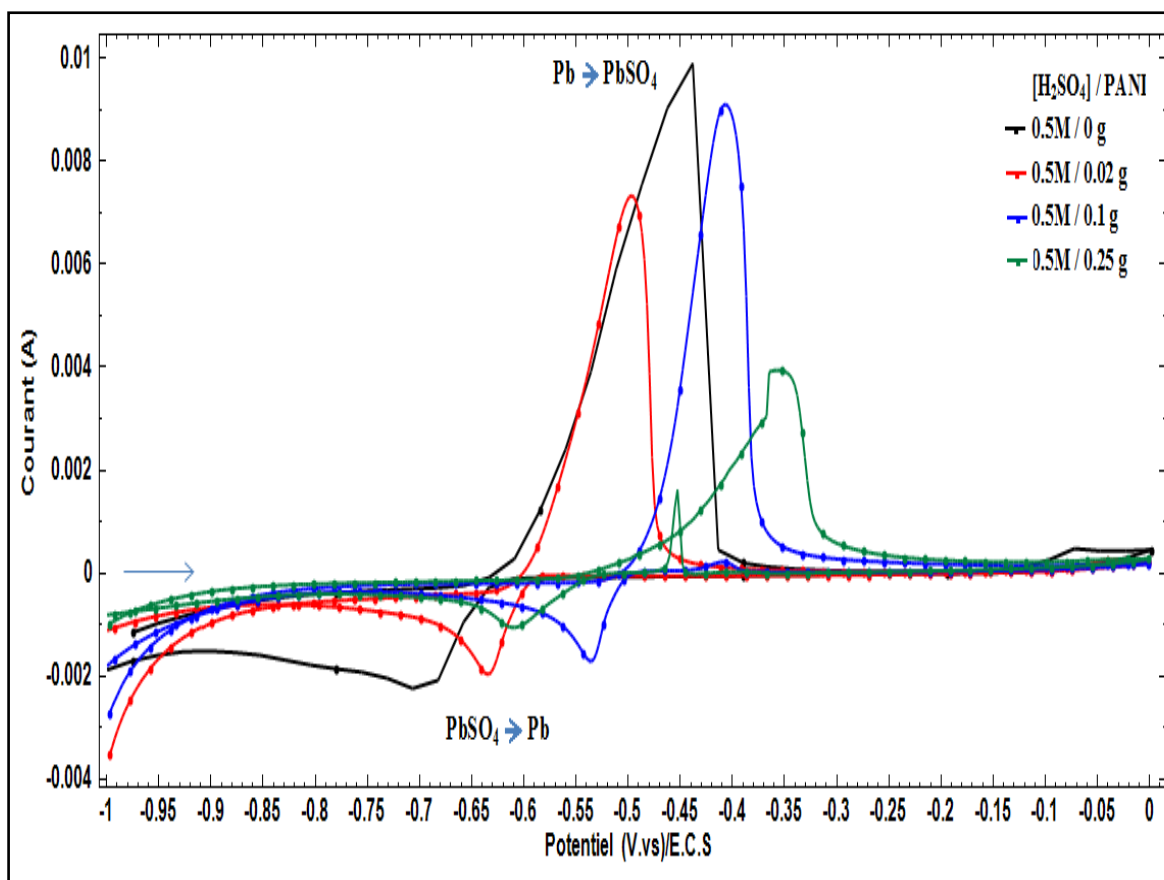
#### **IV.2.1.1. Influence de la concentration de la PANI**

Afin de déterminer le comportement électrochimique de plomb alliage, et de confirmer l'influence de PANI sur les pics d'oxydo-réduction de  $\text{PbSO}_4$ , des voltammogrammes cycliques ont été réalisés sur l'électrode de plomb alliage en présence et en absence de PANI dans l'acide sulfurique à 0.5M.

Ce test permet de mieux comprendre le fonctionnement électrochimique du métal de la grille en présence de polyaniline et permet de suivre le comportement de l'électrode dans le milieu PANI/acide sulfurique (variation du potentiel et du courant des pics).

Un balayage du potentiel de -1 à 0 V a été appliqué sur l'électrode du travail avec une vitesse de balayage de mV/s.

La figure IV.5 représente les voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb alliage dans la solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, en absence et en présence de PANI.



**Figure. IV. 5-** Voltamogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage en absence et en présence de PANI dans  $H_2SO_4$  à 0.5 M, avec une vitesse de balayage de 5 mV/s

Dans le domaine de balayage anodique (figure IV.5), en présence et en absence de PANI on observe un pic d'oxydation correspond à la transformation de Pb au  $Pb^{2+}$  (formation de  $PbSO_4$ ) [56]. Dans le balayage cathodique on observe l'apparition de pic de réduction de  $PbSO_4$  à Pb.

Quel que soit le domaine de balayage cathodique ou anodique, en présence de PANI dans la solution on remarque un déplacement du potentiel des pics vers des valeurs anodique comparais au blanc. Le courant de pic anodique diminue avec l'augmentation de la quantité de PANI et le courant de pic de réduction de  $PbSO_4$  à Pb diminue en présence de PANI (Tableau IV.1), et par conséquent la conversion de  $PbSO_4$  à Pb augmente et la quantité des cristaux de  $PbSO_4$  formée sur la surface de l'électrode diminue.

La présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique affecte considérablement les réactions d'oxydo-réductions de  $PbSO_4$ .

**Tableau IV.1** : Résultats obtenus à partir des courbes de la voltammétrie cyclique du plomb alliage en absence et présence de PANI dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M. La vitesse de balayage est 5 mV/s.

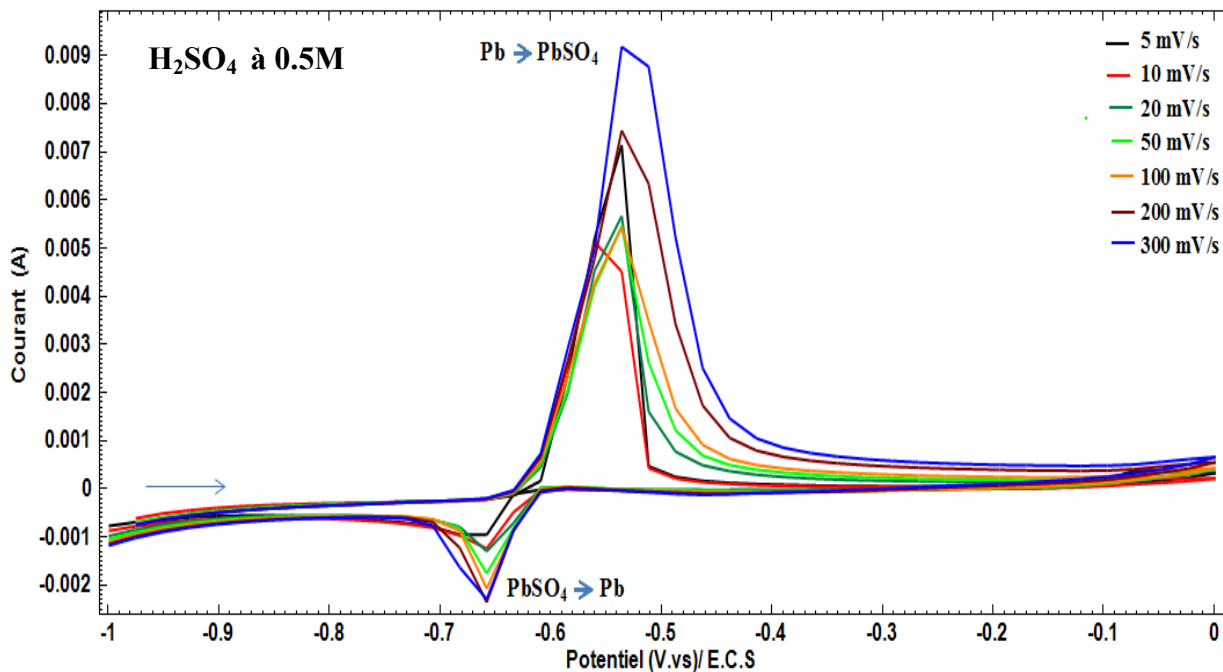
Concentration	Pic d'oxydation de Pb à PbSO <sub>4</sub>		Pic de réduction de PbSO <sub>4</sub> à Pb	
	I (mA)	E (V/ECS)	I (mA)	E (V/ECS)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	9.92	-0.43	-2.06	-0.68
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.02g PANI	7.35	-0.49	-1.94	-0.63
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.1g PANI	9.13	-0.41	-1.7	-0.53
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.25g PANI	3.95	-0.35	-1.04	-0.61

Ce test de la voltammétrie confirme que le polymère de la polyaniline empêche les cristaux de PbSO<sub>4</sub> de se former sur la surface du métal. D'autre part, la PANI protège le métal de la grille cela signifie que le PANI joue le rôle d'un inhibiteur et par conséquent les performances de l'électrode négative augmentent.

Dans l'autre côté on remarque l'absence totale de pic de réduction de PbO à Pb, ce pic apparaît au voisinage de pic de réduction de PbSO<sub>4</sub> à Pb, cela indique que l'absence totale de l'oxyde de plomb (PbO) formé sur la surface de l'électrode.

#### **IV.2.1.2. Influence de la vitesse de balayage**

Dans l'acide sulfurique à 0.5 M, les voltamogrammes obtenus figure IV.6 montrent une augmentation de l'intensité des pics anodique et cathodique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Cela indique que les réactions de transformation de PbSO<sub>4</sub> à partir de Pb ou la réaction inverse sont rapides.



**Figure. IV.6.** Voltammogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M (Vitesses : 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)

Les figures IV.7, IV.8, IV.9, représentent les voltammogrammes obtenus en présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique.

Quel que soit la concentration de PANI utilisée, les voltammogrammes obtenus montrent que, les courants de pics anodique (transformation de Pb à PbSO<sub>4</sub>) et cathodique (PbSO<sub>4</sub> à Pb) augmentent considérablement comparés au blanc (dans la solution d'acide sulfurique).

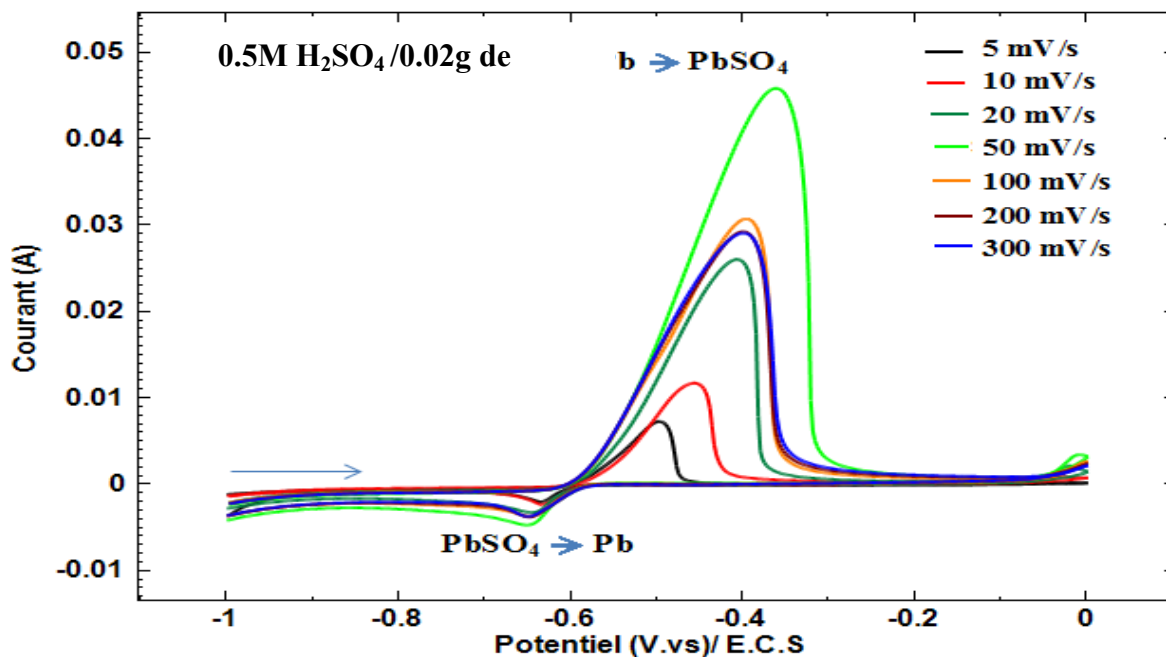


Figure. IV.7. Voltaampérogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M/ PANI à 0.02 g (vitesses : 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)

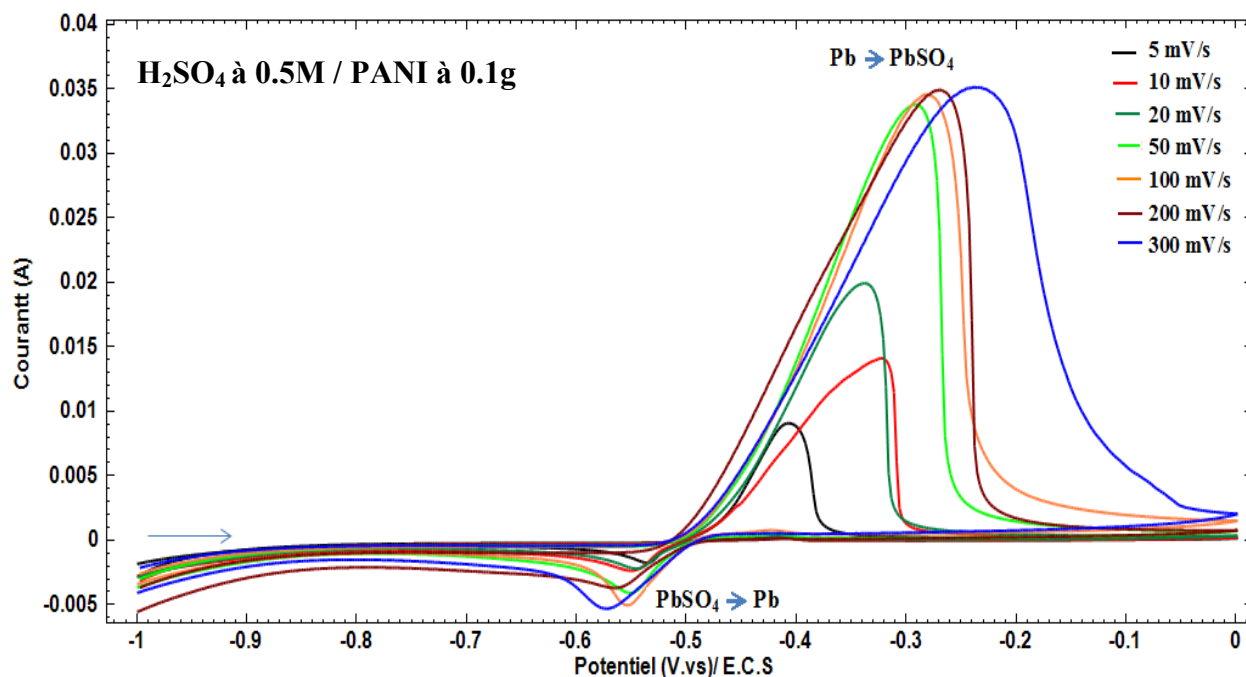
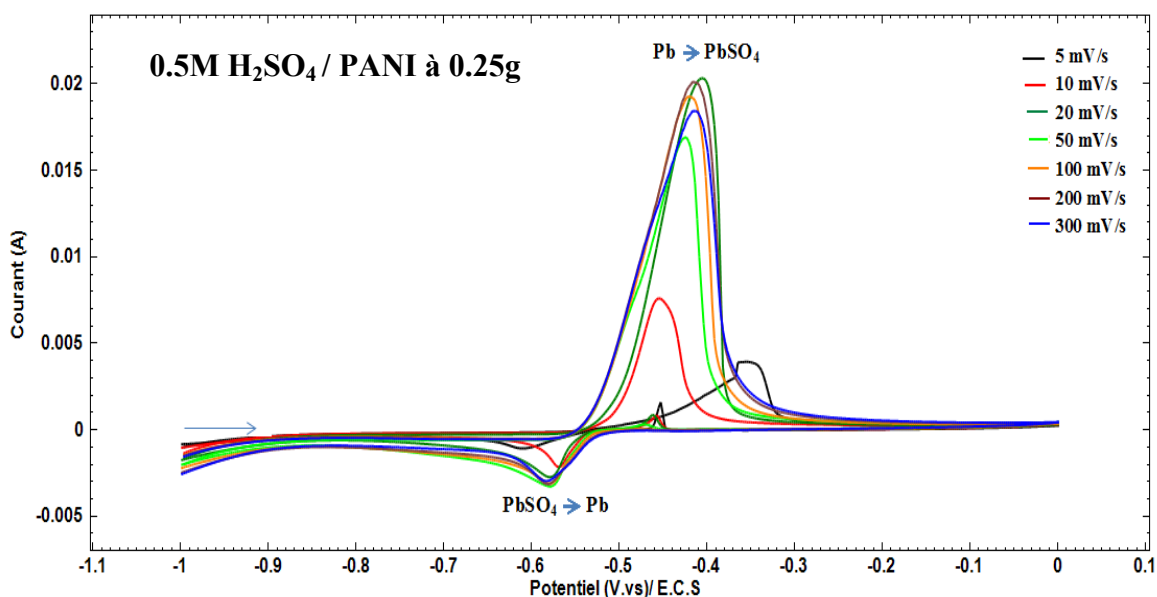


Figure. IV.8. Voltaampérogramme cyclique de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI (0.1g) dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M (vitesses 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)

La présence de PANI dans la solution favorise la formation de  $\text{PbSO}_4$  et sa réduction en Pb. Cela conduit à la diminution des grands cristaux de  $\text{PbSO}_4$  formés sur la surface de l'électrode.



**Figure. IV.9.** Voltaampérométrie cyclique de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI (0.25g) dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M (vitesses : 5, 10, 20, 100, 200, 300 mV/s)

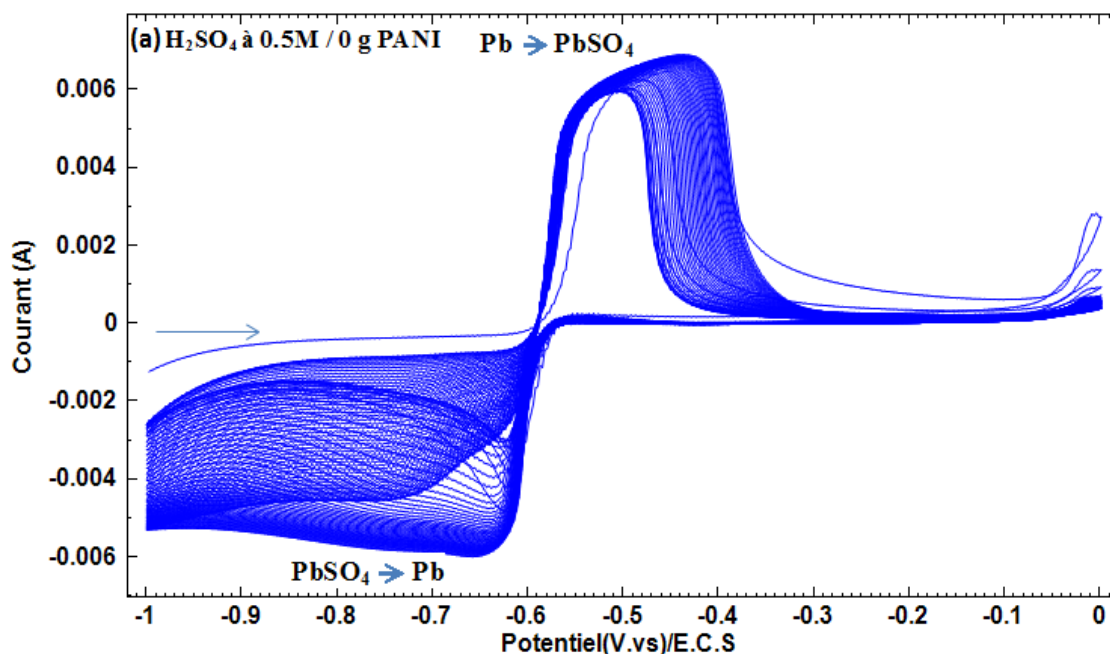
La présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique favorise les réactions d'oxydation et de réduction de Pb. Quelque soit la concentration de PANI utilisée les courants des pics sont supérieurs aux courants obtenus dans le cas du blanc. Cela confirme que la polyaniline augmente le cycle de charge décharge de l'électrode de plomb alliage.

### IV.2.1. 3. Influence de nombre de cycle

Dans le but de vérifier la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$ , nous avons réalisés des voltamogrammes cycliques sur l'électrode de Pb alliage dans les différentes solutions de PANI avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, le potentiel de balayage est -1 jusqu'à 0 V, le balayage est il de domaine cathodique vers le domaine anodique.

Les figures : IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 montrent les voltamogrammes cycliques obtenus en absence et en présence de PANI dans la solution d'acide.

Dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M le voltammogramme (figure IV.10) obtenu montre l'augmentation du courant de pic anodique en fonction de nombre de cycle. Cette augmentation indique la croissance de cristaux de  $\text{PbSO}_4$  sur la surface de l'électrode. La présence d'une quantité importante de  $\text{PbSO}_4$  sur la surface de l'électrode conduit à la formation des grands cristaux de  $\text{PbSO}_4$  qui défavorise leurs réductions.



**Figure. IV.10.** Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M (5mV/s, 50 cycles).

En présence de PANI, les voltammogrammes obtenus (Figures : IV.11, IV.12 IV.13) montrent la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  en fonction de nombre de cycle. En présence de PANI à des quantités de 0.1 et 0.25g, le courant des pics d'oxydation et de réduction augmentent. Ce résultat confirme que le polymère de PANI n'empêche pas la formation et la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$ . Cette réaction de formation et la réaction de réduction de  $\text{PbSO}_4$  sur la surface de l'électrode négative est majoritaire. La présence de PANI dans la solution d'acide augmente les cycles charge décharge de la plaque négative qui conduit à prolonger la durée de vie de la batterie.

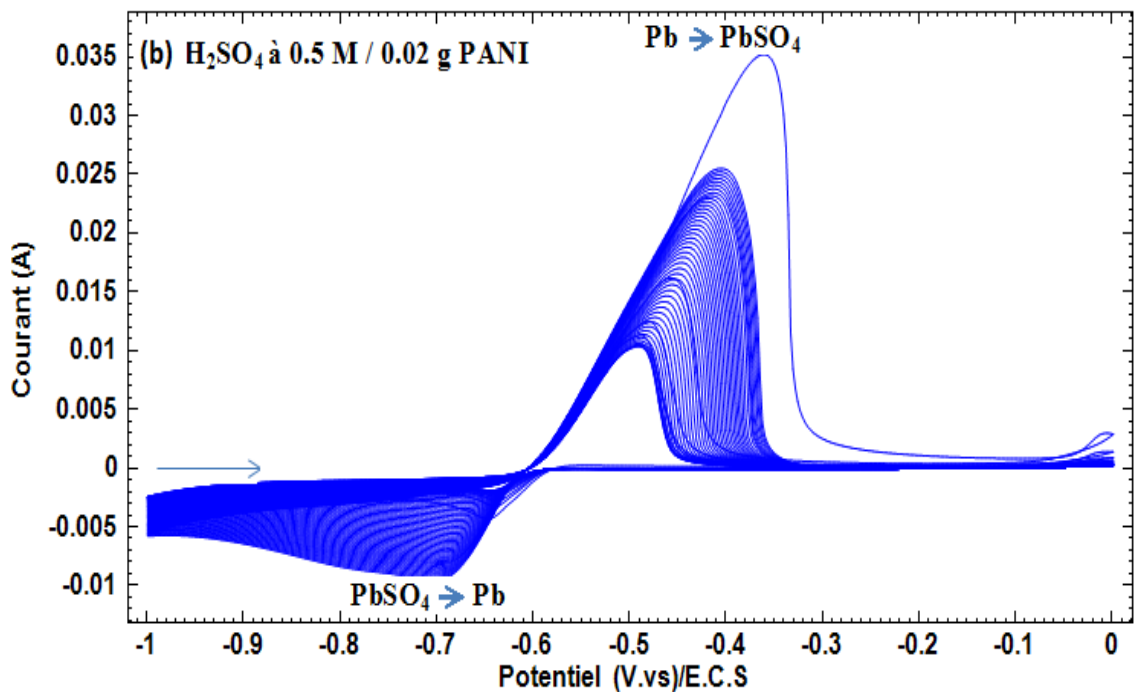


Figure. IV.11. Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI à 0.02g dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M (5mV/s, 50 cycles).

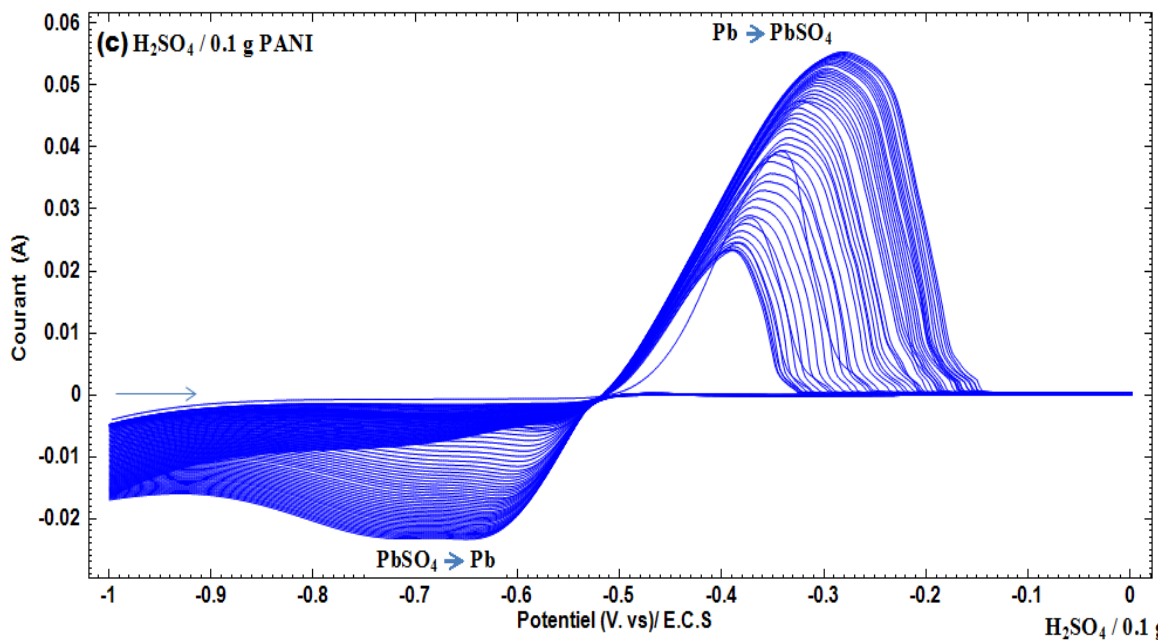
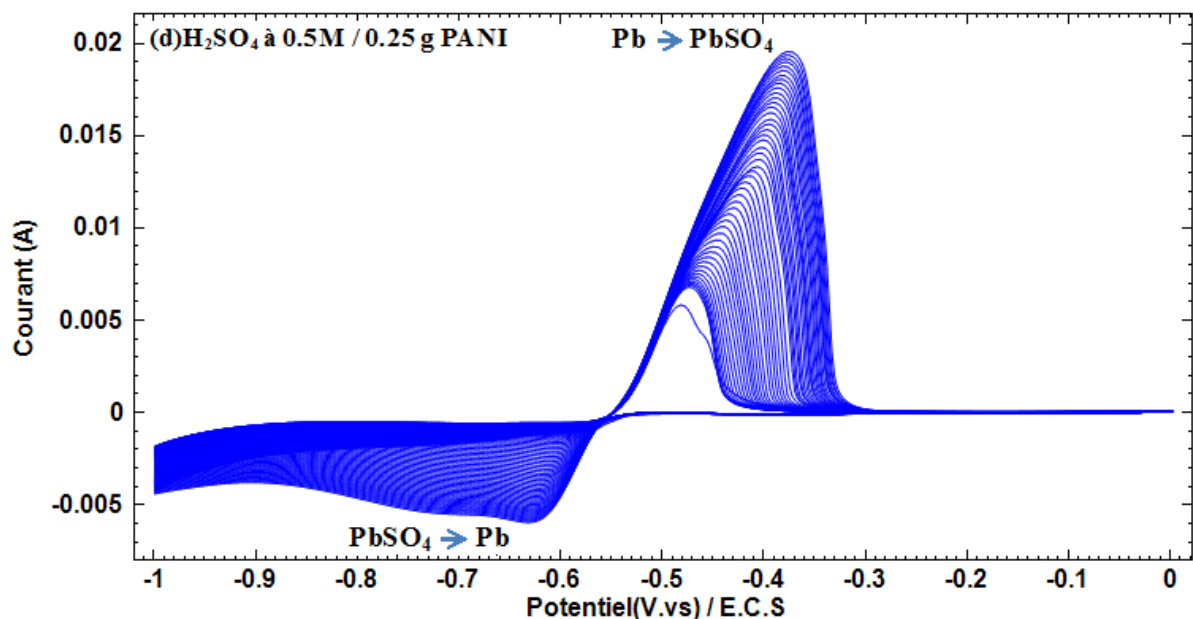


Figure. IV.12. Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI à 0.01g dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M, 50 cycles, (mV/s)



**Figure. IV.13.** Voltaampérogramme cyclique en fonction de nombre de cycle de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI (0.25g) dans l'acide  $H_2SO_4$  à 0.5 M, 50 cycles.

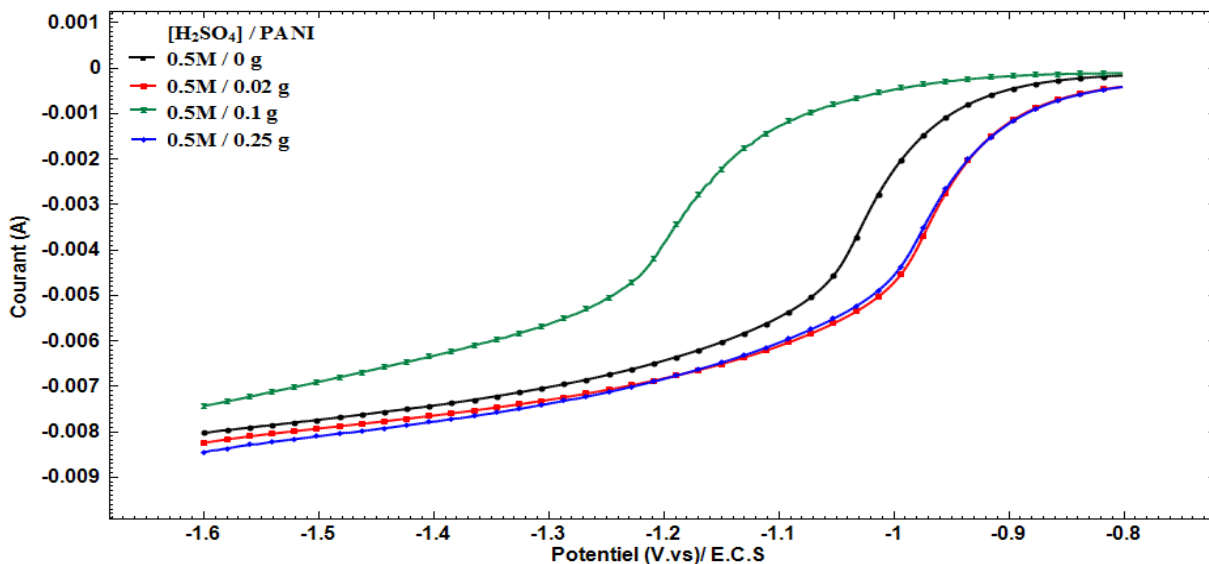
On remarque sur les voltamogrammes en présence de PANI que, les courants de réduction augmentent qui conduit à la réduction des grands cristaux de  $PbSO_4$  formés sur la surface de l'électrode.

#### IV.2.2. Voltammétrie linéaire

Selon l'état de décharge de la batterie, la réaction de l'évolution de l'hydrogène se développe à l'électrode négative pendant la charge de la batterie. L'hydrogène possède un effet incontestable sur la performance de la batterie plomb-acide, donc il est très important de mentionner l'effet de la PANI sur l'évolution du potentiel de dégagement d'hydrogène

L'évolution du potentiel de dégagement de l'hydrogène dépend des caractéristiques de film de  $PbSO_4$  formé sur la surface de l'électrode. Après la conversion de  $PbSO_4$  à Pb, la réaction de dégagement de l'hydrogène est prédominante à la surface de l'électrode.

La Figure IV.14 présente LSV de Pb alliage en présence de différentes concentrations en PANI dans l'acide sulfurique à 0.5M, dans le domaine du potentiel de dégagement de gaz d'hydrogène (1.6 à -0.8V).



**Figure. IV.14.** LSV de l'électrode de Pb alliage en présence de PANI, la vitesse de balayage est 5 mV/s.

Cette figure (IV.14) montre qu'en présence de PANI à de concentration de 0.1, le potentiel d'évolution d'hydrogène se déplace vers des valeurs plus négatives. Par contre ce potentiel reste stable pour des concentrations de 0.02g et 0.25g de PANI.

### IV.2. 3 Tests de la résistance de polarisation $R_p$

Cette technique permet de mesurer la vitesse de corrosion à partir de la résistance de polarisation ainsi que les potentiels et les courants de corrosion. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV.15 et les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des branches anodique et cathodique des courbes de polarisations sont regroupés dans le tableau IV.2

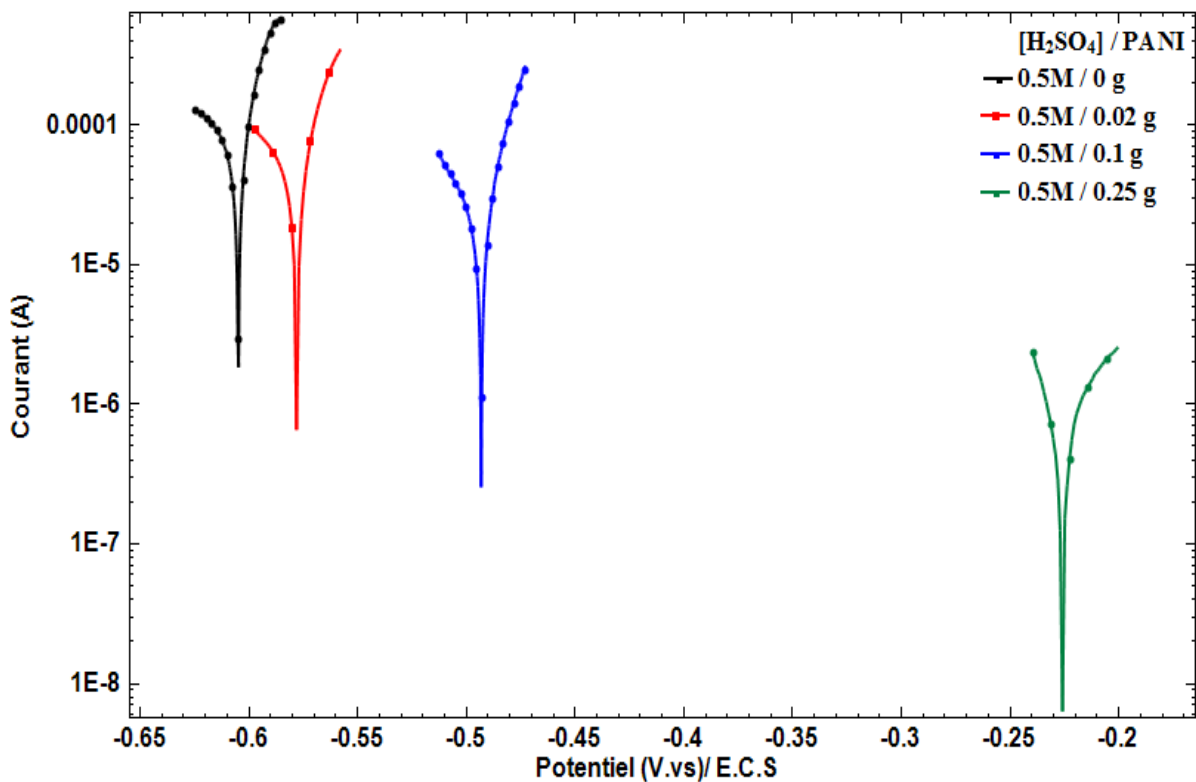


Figure.IV.15- Résistance de polarisation de l'électrode de Pb alliage dans les différentes solutions de PANI, la vitesse de balayage est de 0,02 mV/s

Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation de l'électrode de Pb alliage.

Electrolyte	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	j <sub>corr</sub> ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/An)	R <sub>p</sub> ( $\Omega$ )	E <sub>i</sub> (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	- 605	53.41	1.59	93.92	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M /0.02g PANI	- 578.93	29.45	0.89	160.31	45.45
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M /0.1g PANI	- 493.57	13.31	0.397	284.6	63.63
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M /0.25g PANI	- 229.41	4.41	0.134	7477.8	98.78

Les résultats obtenus (tableau IV.2) montrent que la résistance de polarisation augmente en présence de PANI dans la solution d'acide quel que soit la concentration de PANI utilisée. Une résistance de 7477.8  $\Omega$  est obtenue pour une quantité de 0.5g de PANI qui donne une meilleur protection de plomb alliage ou du collecteur du courant. Avec l'augmentation de la résistance de polarisation l'efficacité protectrice augmente par contre la vitesse et la densité du courant de corrosion diminuent. L'efficacité est calculée par relation suivante [57] :

$$P_i (\%) = \frac{1/R_{ps} - 1/R_p}{1/R_{ps}} * 100$$

Avec :

**Pi** : Efficacité protectrice ; **Rps** : Résistance avant l'ajout de la PANI; **Rp** : résistance après l'ajoute de la PANI.

Le potentiel de corrosion du métal se déplace vers des valeurs positives par rapport au blanc (Figure IV.15, Tableau IV.2). Le métal du collecteur est protégé anodiquement par les molécules de la polyaniline.

#### IV.2.4. Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

Les mesures de polarisations ont été réalisées, sur l'électrode de plomb alliage soit en absence ou en présence de polymère dans la solution d'acide. Le domaine de balayage de potentiel est entre -300 et 300 mV/s /, après le temps de stabilisation (après OCP). La vitesse de balayage est de 0.02 mV/s. Les propriétés anticorrosives des solutions PANI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été étudiées.

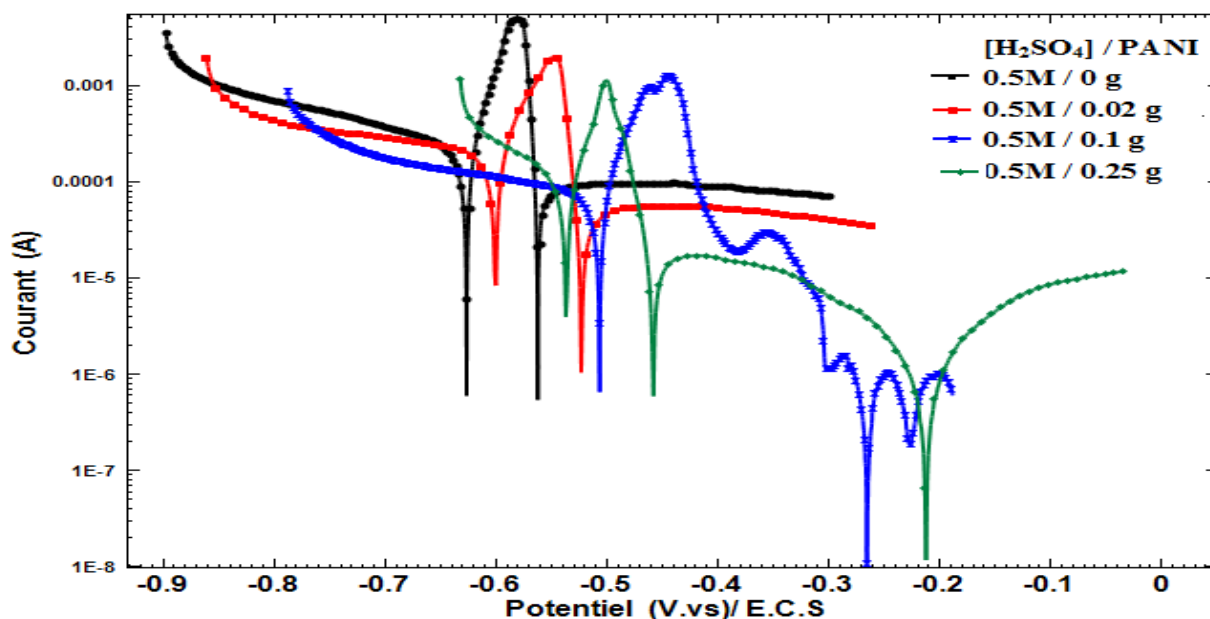
Il a été observé que la quantité de PANI influençait la surtension d'hydrogène (figure VI.16). Lorsque la quantité en polymère augmente dans la solution d'acide, la valeur absolue du courant cathodique associée à la réduction des protons diminue et la réaction de réduction des protons a lieu pour des potentiels plus anodique (plus positifs). Cette première observation correspond au comportement d'un inhibiteur de corrosion en solution [58]. La diminution du courant anodique associé à l'oxydation du plomb à elle aussi été observée à partir des courbes de polarisation (figure VI.16).

Les densités de courant et les 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 de polarisation (figure IV.16).

Les paramètres de corrosion obtenus sont résumés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV. 3.** Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation du plomb alliage en absence et présence de PANI dans 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La vitesse de balayage est 5 mV/s.

Electrolyte	E <sub>corr</sub> (obs) (mV/ECS)	j <sub>corr</sub> (μA/Cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/An)	R <sub>p</sub> (Ω)	Pi (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	- 627.47	187.85	5.608	47.76	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M /0.02g PANI	- 609.52	144.62	4.41	121.41	61
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M /0.1g PANI	- 507.61	56.31	1.68	295.25	84
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M /0.25g PANI	- 537.64	11.90	0.30	534.21	91



**Figure. IV.16.** Courbes de polarisation du plomb alliage en absence et en présence de PANI dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M, la vitesse de balayage est 5 mV/s.

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

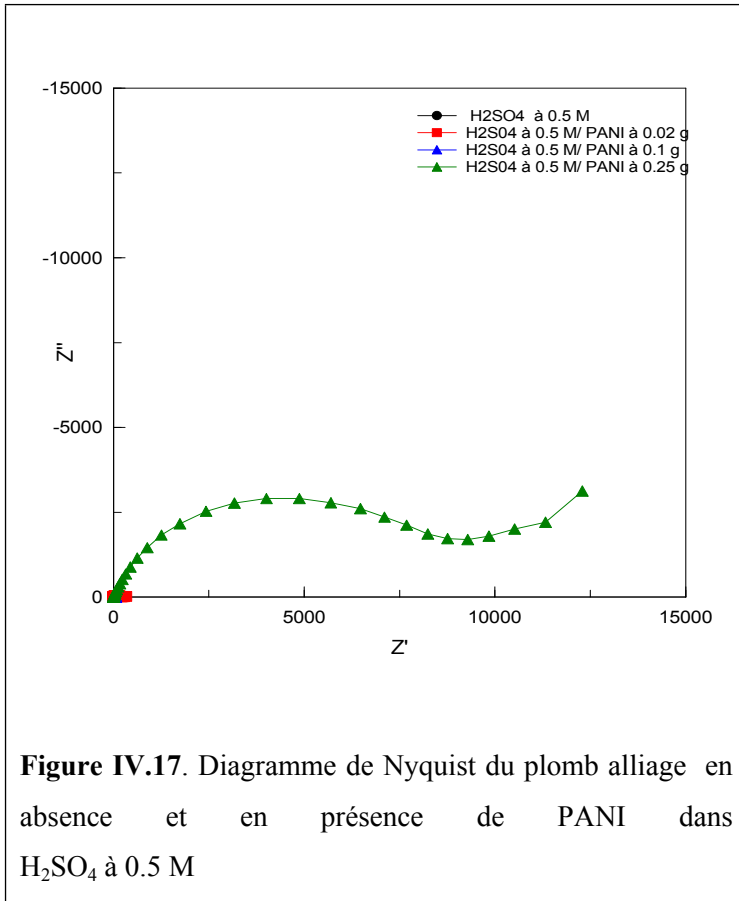
- Le comportement du métal observé est similaire en fonction de la quantité de PANI utilisé.
- Quelle que soit la quantité de PANI choisi, a une d'influence sur le potentiel du métal. Un déplacement de potentiel vers des valeurs positives est observé après l'ajout de PANI dans la solution.
- En présence de PANI dans l'acide sulfurique, la valeur de la densité du courant de corrosion diminue nettement, la porosité de la couche protectrice diminue, et l'efficacité protectrice croit.
- Les densités de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  diminuent au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente, il est de même pour les vitesses de corrosion, Ces résultats indiquent que la présence de polymère, comme la polyaniline dans la solution d'acide défavorise les conditions de formation de  $\text{PbSO}_4$  ( des grands cristaux) sur la surface de plomb, qui conduit à la diminution de la quantité de  $\text{PbSO}_4$  irréversible sur la surface du métal.
- En présence de PANI le plomb pur présente : un potentiel de corrosion plus anodique, une densité de courant de corrosion plus faible et une résistance de polarisation plus grande qui traduit une diminution de la vitesse de corrosion du plomb en milieu acide sulfurique.

#### **IV.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

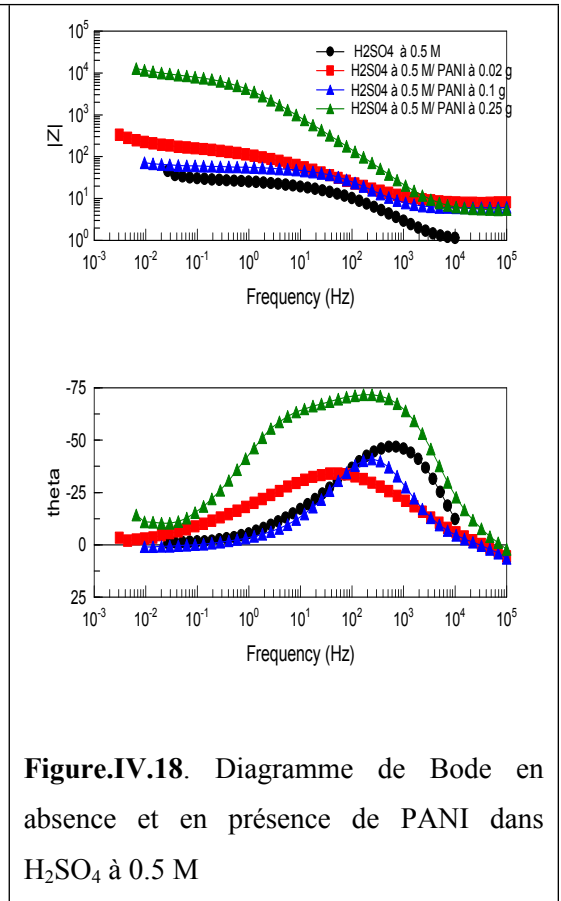
Dans le but de confirmer les résultats obtenus par les méthodes traditionnels nous avons réalisés la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

L'étude d'impédance électrochimique a été réalisée avec une amplitude de 10 mV/s par rapport au potentiel de circuit ouvert pour un intervalle de fréquence comprise entre  $10^5\text{Hz}$  et  $10^{-3}\text{ Hz}$ .

Comme pour les mesures en polarisation, les systèmes ont été testés par SIE en fonction de la concentration en polymère, comprise entre 0.02g et 0.25g pour l'électrode de plomb alliage dans les différentes solutions (Figure IV.17 et Figure IV.18).



**Figure IV.17.** Diagramme de Nyquist du plomb alliage en absence et en présence de PANI dans  $H_2SO_4$  à 0.5 M



**Figure IV.18.** Diagramme de Bode en absence et en présence de PANI dans  $H_2SO_4$  à 0.5 M

Le diagramme de Nyquist (Figure IV.17) de l'électrode de plomb alliage en absence de PANI est caractérisé par un demi-cercle dont le rayon est homogène à une résistance.

Rigoureusement, les abscisses sont homogènes à la résistance (partie réel de l'impédance). Les diagrammes de Bode obtenus (Figure IV.18) montrent la présence d'une seule constante de temps. Les valeurs des paramètres associées aux résistances et aux capacités sont indiquées dans le tableau IV.4. Ces valeurs ont été obtenues après affinement des données expérimentales. L'affinement a été réalisé avec la fonction Zfit du logiciel Zview.

**Tableau IV.4.** Résumé des paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance de Pb alliage en absence et présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique 0.5 M.

Solutions	Rs (mΩ)	Rp (Ω)	C (μF)	CPEN
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	285.95	27.95	210.45	0.99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.02g PANI	3.52	205.95	858.97	0.99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.1g PANI	283.25	144.17	95.12	0.99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.25g PANI	-0.19	10008	37.95	0.99

Les résultats obtenus montrent que la résistance de Pb alliage augmente dans les solutions PANI /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et la capacité diminue par rapport aux résultats obtenus dans le cas de blanc. Des valeurs de R<sub>p</sub> (10.008 KΩ) et une capacité (37.95 μF), ont été obtenu pour une quantité de PANI de 0.25 g. la valeur de la résistance trouvée montre que la polyaniline protège le métal du plomb sans diminuer les performances électrique de ce métal.

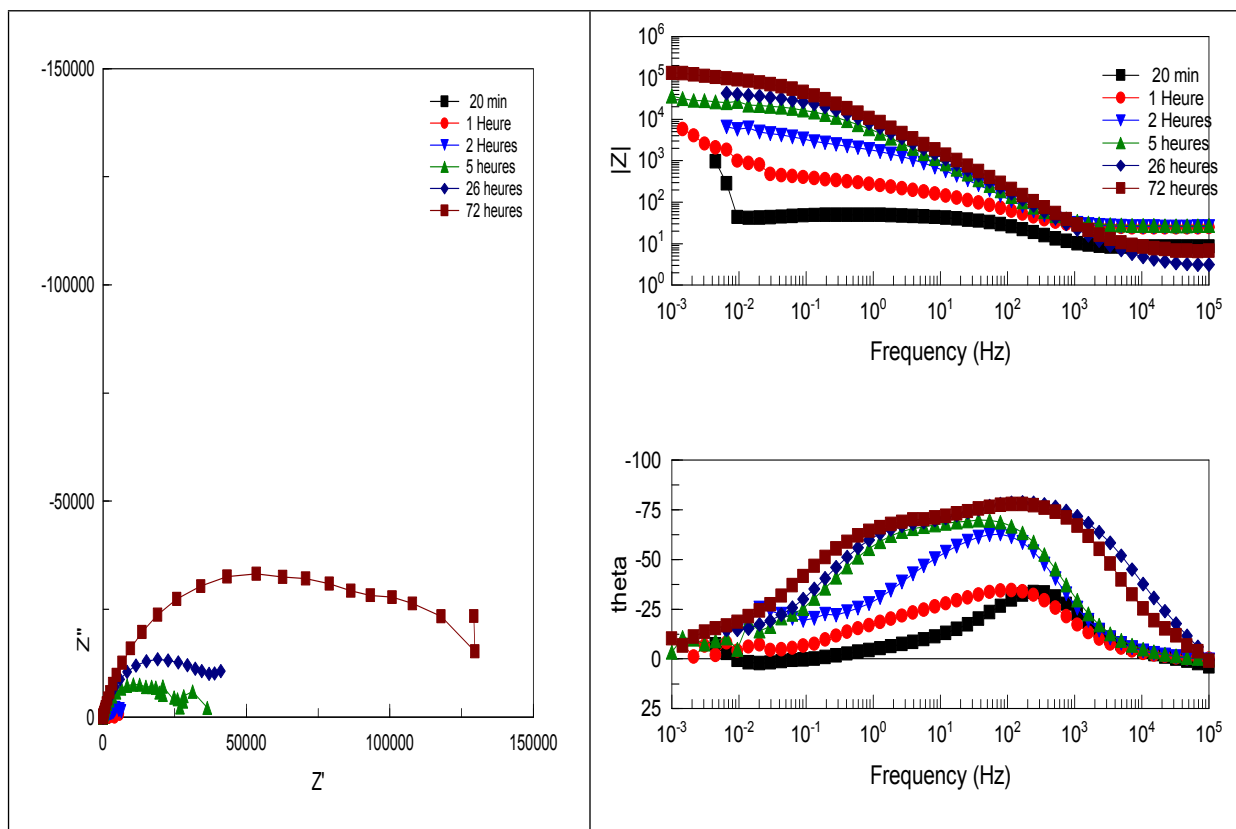
A 0.1 g de PANI nous avons remarqué que la résistance du métal diminue. Ce résultat indique que la PANI empêche les ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup> de réagissent avec les ions de plomb pour former le film de PbSO<sub>4</sub> sur la surface du métal (incorporation des ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans le polymère).

#### **IV.2.6. Influence du temps d'immersion**

Dans cette partie, l'influence du temps d'immersion à été étudiée, l'électrode de plomb alliage est immergée dans un milieu contenant 0.25 g de PANI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M.

La valeur de la résistance faradique de l'électrode en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PANI à 0.25g atteint quelque centaines de kilo ohms. (Figure IV.9). Le diagramme de Bode montre l'apparition

d'une seule phase. Cette constante à hautes fréquences est liée à la croissance de l'épaisseur du film de molécules inhibitrices ou de PANI sur la surface du métal [59].



**Figure. IV.19.** Diagramme de Nyquist et de Bode du plomb dans la solution de  $H_2SO_4$  à 0.5M/PANI 0.25g en fonction du temps d'immersion.

Les expériences d'immersion du plomb alliage dans la solution mixte  $H_2SO_4$ /PANI laissent supposer que la couche de protection contre la corrosion est liée à l'adsorption des molécules de polymère à la surface du métal. L'amélioration des propriétés anticorrosive du métal est liée à la formation d'un produit insoluble à la surface du plomb (polymère, produits inorganique de passivation...) car la résistance de transfert de charge augmente.

Ce comportement peut être expliqué par une organisation des molécules inhibitrices à la surface du plomb sous forme d'une couche de plus en plus épaisse. Puis, après 72 h d'immersion, la valeur de la résistance de transfert de charge est presque 150 K $\Omega$ , la protection contre la corrosion atteint une épaisseur critique pour laquelle la protection anticorrosion est maximale.

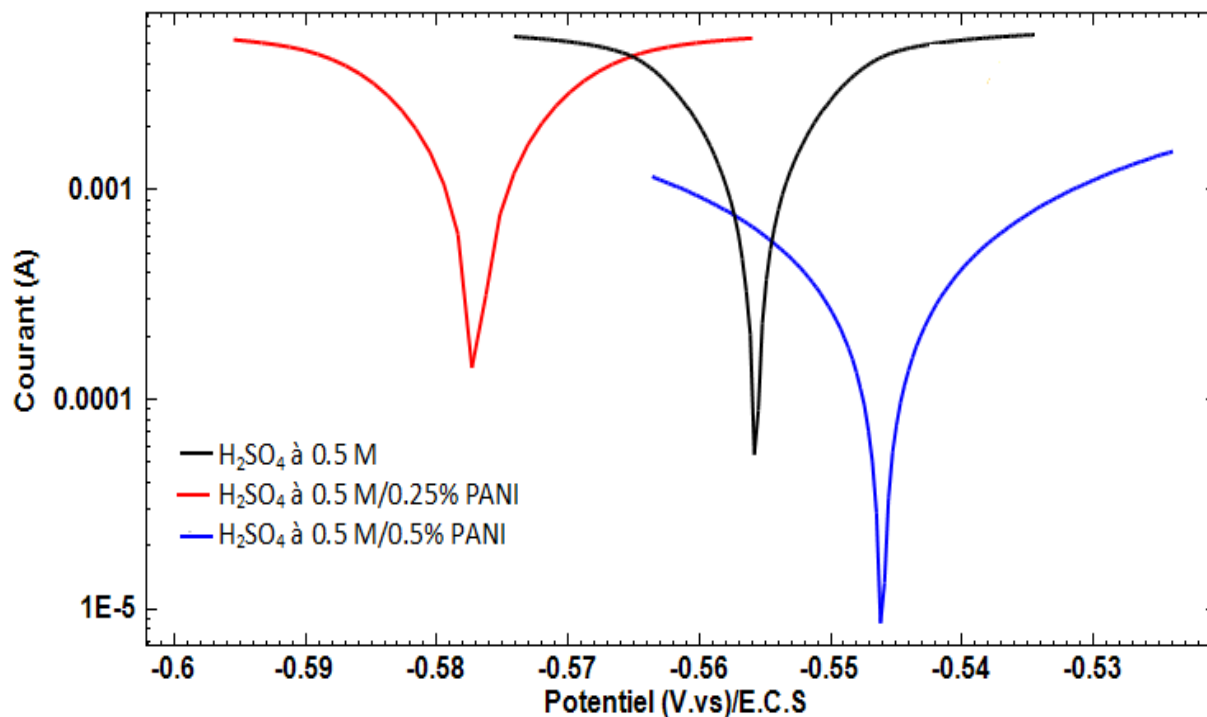
### **IV.3. Etude électrochimique de la plaque négative (Pb) dans l'acide sulfurique à 0.5 M**

Cette partie décrit les résultats obtenus par les différentes méthodes électrochimiques, en présence et en absence de PANI dans la composition de la pâte. La solution d'étude est l'acide sulfurique à 0.5 M.

Ce travail est basé sur l'amélioration de performance électrique et la durée de vie de la plaque négative d'un accumulateur au plomb acide, en utilisant un polymère conducteur (Polyaniline). Les performances électriques, les caractéristiques d'électrodes et le comportement électrochimique des plaques négatives obtenues ont été envisagés par les techniques:  $R_p$ , Tafel, SIE. L'évolution du potentiel de dégagement d'oxygène a été réalisée par la Voltammétrie Linéaire (LSV).

#### **IV.3.1. Tests de la résistance de polarisation ( $R_p$ )**

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV.20 et les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des branches anodique et cathodique des courbes de polarisations sont regroupés dans le tableau IV.5



**Figure. IV.20.** Résistance de polarisation de la plaque négative (Pb) en absence et en présence de PANI,  $H_2SO_4$  à 0.5 M, la vitesse de balayage est de 0.02 mV/s.

Les résultats obtenus (tableau IV.5) montrent que la vitesse de corrosion de la plaque négative diminue en présence de pourcentage de 0.25 % et 0.5 % en PANI dans la pâte comparais au blanc ( $H_2SO_4$  0.5 M) et pour le pourcentage de 0.5 % en PANI la diminution est remarquable.

Une résistance de  $14.43 \Omega$  est obtenue pour un pourcentage de 0.5 % de PANI dans la solution d'acide qui donne une meilleur protection de la plaque négative. Pour un pourcentage de 0.5% en PANI, la plaque négative présente : un potentiel de corrosion plus anodique, et une résistance de polarisation plus grande qui traduit une diminution de la vitesse de corrosion de la plaque négative. Figure. IV.20.

**Tableau IV.5:** paramètres électrochimique obtenus par la méthode de la résistance de polarisation de la plaque négative en absence et présence de PANI.

Electrolyte	ba mv/dec	bc mv/dec	Ecorr (mV/ECS)	icorr ( $\mu\text{A}/\text{Cm}^2$ )	Vcorr (mm/An)	Rp ( $\Omega$ )	Pi (%)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M</b>	121.33	147.13	-555.76	5.49	163.99	2.10	-
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M /0.25% PANI</b>	115.13	140.41	- 555.76	5.23	156.25	2.38	11
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M /0.5% PANI</b>	28.46	30.17	- 546.15	4.56	0.65	14.44	85

On constate une évolution des paramètres de corrosion pour des faibles concentrations en PANI, il semblerait y avoir une limite minimale de concentration en PANI à atteindre pour obtenir des performances anticorrosives optimale.

Dans le cas de la plaque négative, pour un pourcentage en PANI: 0,5 %. À cette concentration, la résistance de polarisation (Rp) augmente, la densité du courant diminue, la porosité de la couche protectrice diminue, et l'efficacité protectrice (Pi) atteint plus de 85 %.

### IV.3.2. Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

Les mesures de polarisations ont été réalisées, sur la plaque négative en absence et en présence de polymère dans la solution d'acide. Le balayage de potentiel est réalisé entre -300 et 300 mV/s /OCP après le temps de stabilisation en circuit ouvert.

Les densités de courant et potentiels de corrosion ont été déterminées par extrapolation des droites de Tafel cathodique et anodique (figure IV.21). Les paramètres de corrosion pour le plomb en contact avec différentes solutions, en fonction de la quantité de polymère sont résumés dans le tableau IV.6

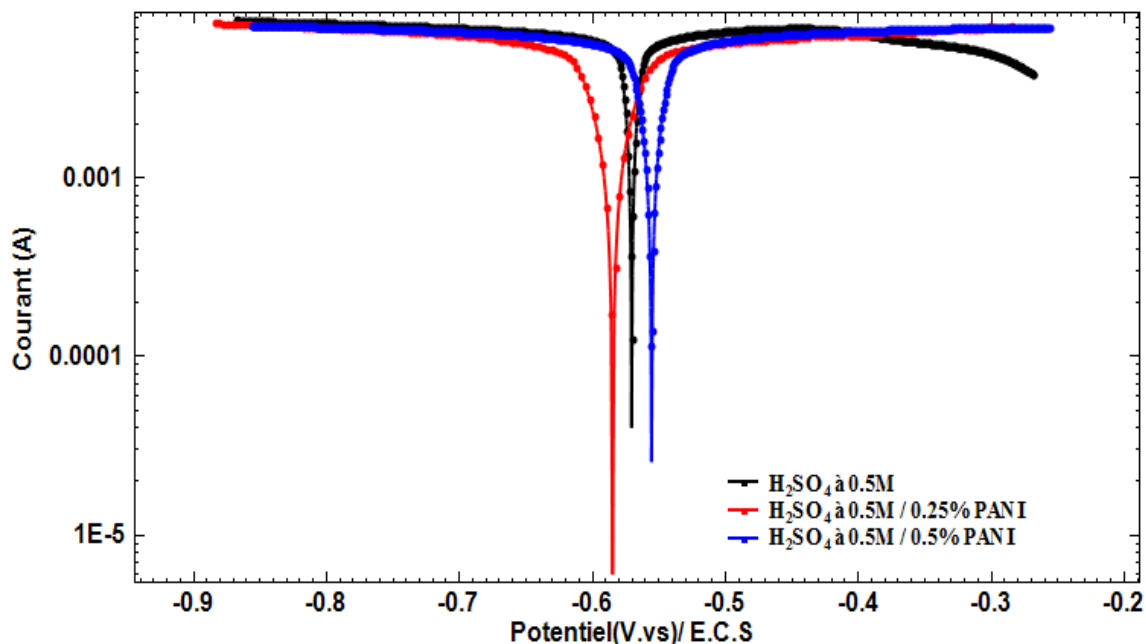


Figure. IV.21. Courbes de polarisation de la plaque négative en absence et en présence de PANI,  $H_2SO_4$  à 0.5 M, la vitesse de balayage est 0.2 mV/s.

Tableau IV.6: Paramètres électrochimique obtenus par la méthode de Tafel en absence et Présence de PANI.

Electrolyte	$E_{corr}(obs)$ (mV/ECS)	$j_{corr}$ ( $\mu A/Cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/An)	$R_p(\Omega)$
$H_2SO_4$ 0.5 M	-571.06	22.20	662.87	3.37
$H_2SO_4$ 0.5 M /0.25% PANI	-565.44	2.38	72.87	7.50
$H_2SO_4$ 0.5 M /0.5% PANI	-556.1	3.59	107.29	13.21

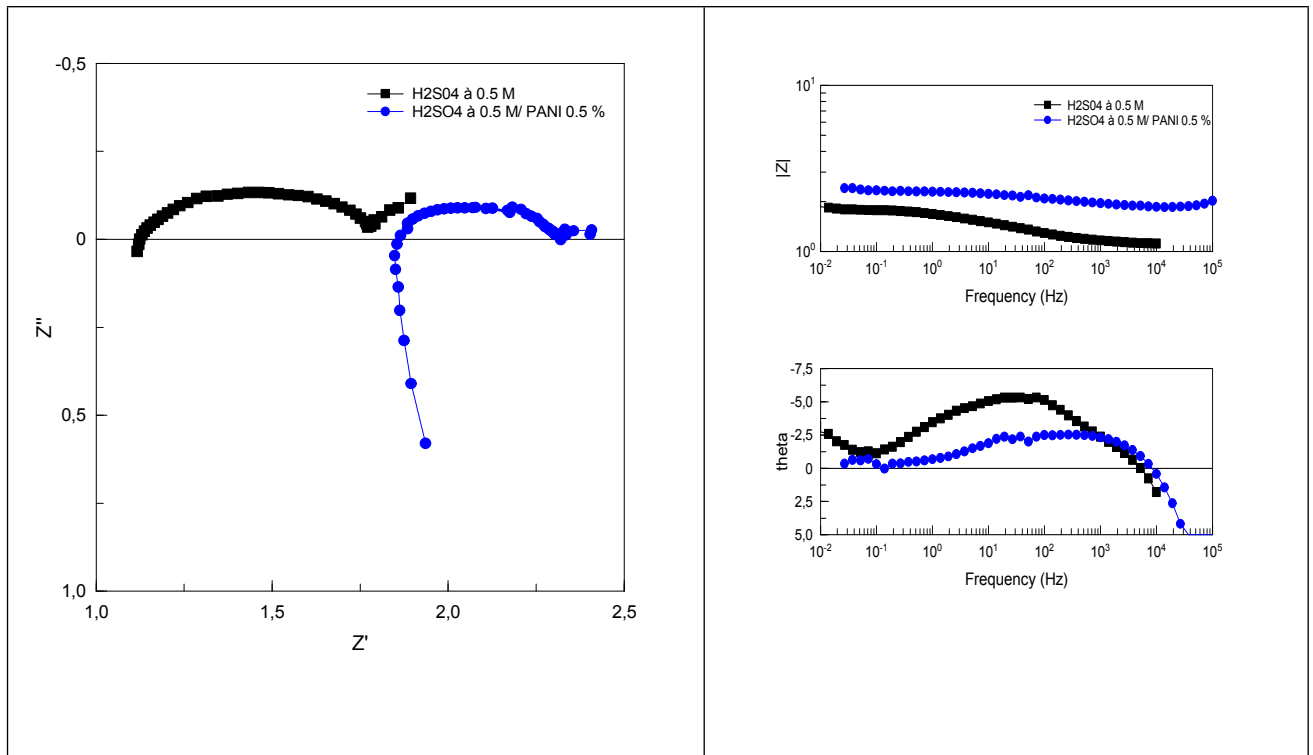
Les résultats trouvés montrent que quelle que soit la quantité choisie, la polyaniline a une influence sur le potentiel mixte de la plaque. Un déplacement vers des valeurs de potentiels positifs est observé après l'ajout de PANI dans la pâte (-571.06 à -556.1).

En présence de PANI, la valeur de la densité du courant de corrosion diminue, la vitesse de corrosion diminue, et la résistance de polarisation augmente, la porosité de la couche protectrice diminue, et l'efficacité protectrice augmente.

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

L'étude d'impédance électrochimique est réalisée avec une amplitude de 10 mV/s par rapport au potentiel de circuit ouvert pour un intervalle de fréquence comprise entre  $10^2$  KHz et  $10^{-3}$  Hz.

Les systèmes ont été testés par SIE en fonction de la concentration en polymère à 0.5% dans la pâte de la plaque négative dans la solution de  $H_2SO_4$  (Figure IV.22).



**Figure. IV.22.** Diagramme de Nyquist et de Bode de la plaque négative dans la solution PANI 0.5% / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Les diagrammes d'impédance obtenus montrent la présence d'une boucle capacitive aplatie aux hautes fréquences en absence et en présence de PANI dans la pâte de la plaque. Les diagrammes de Bode présentent un seul constant de temps. La résistance de la plaque négative reste faible comparais aux résultats obtenus dans le cas de PANI dans l'acide sulfurique.

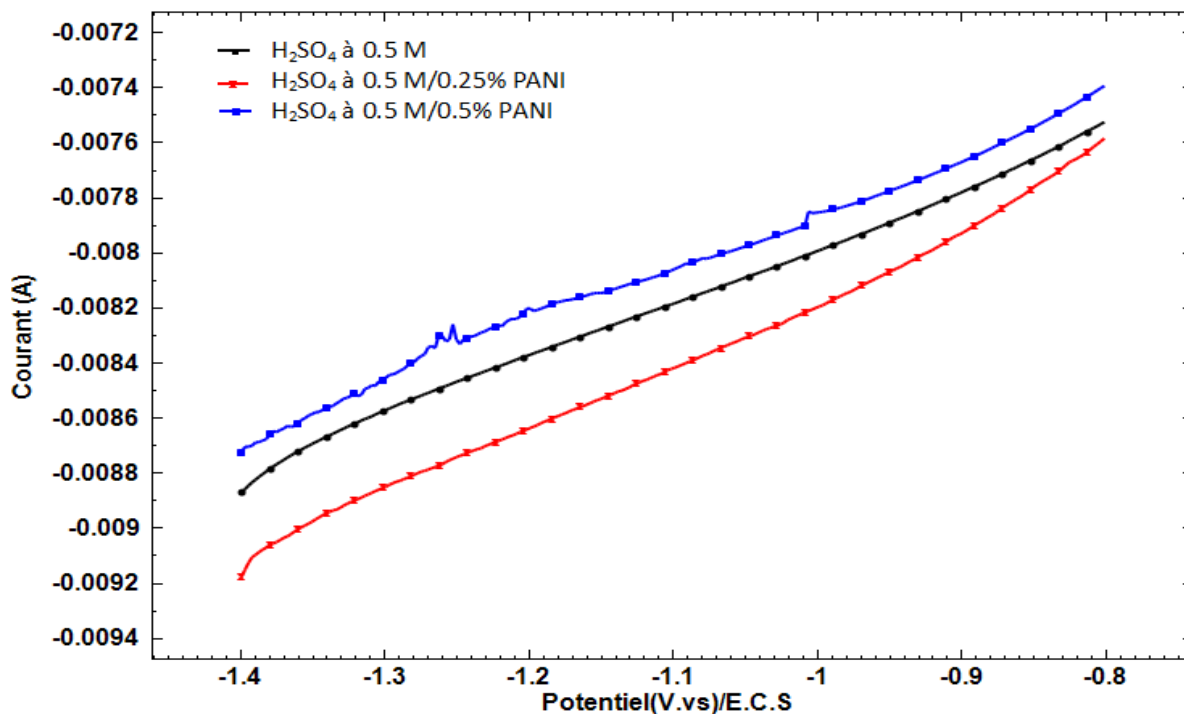
**Tableau IV.7:**Résumé des paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance de la plaque négative en absence et présence de PANI

Concentration	C ( $\mu\text{F}$ )	Rp ( $\text{m}\Omega$ )	Rs ( $\text{m}\Omega$ )	CPEN
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	17.36	699.14	1.11	0.99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.5% PANI	-	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/0.5% PANI	3.54	482.67	1.84	0.99

### IV.3.3. Evolution du potentiel de dégagement d'oxygène

Pour étudier l'effet de la polyaniline sur l'évolution de l'hydrogène des voltammogrammes ont été réalisées sur la plaque négative. Le domaine de potentiel est de -1.4 à -0.8V avec une vitesse de balayage est de 5mV/s.

Dans notre travail on remarque sur le voltammogramme (Figure.IV.23), un déplacement de potentiel de dégagement de l'oxygène vers des valeurs positives pour une concentration de 5% de PANI par contre on remarque un déplacement de potentiel vers des valeurs cathodique pour une concentration de 25% de PANI. Les résultats trouvés montrent que la polyaniline influe sur l'évolution de l'hydrogène.



**Figure.IV.23.** LSV de la plaque négative obtenue par une vitesse de balayage de 5 mV/s

L'étude de PANI dans l'électrolyte de la batterie au plomb ou dans la composition de la pâte, montre que ce polymère présente une meilleure protection de plomb alliage dans l'acide sulfurique par rapport à la pâte. Ce résultat confirme la possibilité de protéger le collecteur du courant (alliage de plomb) industriellement par la polyaniline.

# *Conclusion*

# Conclusion

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

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

Ces travaux ont mené à l'obtention d'un collecteur de courant en plomb alliage résiste à la corrosion en solution d'acide sulfurique et une électrode négative avec des propriétés améliorées (performance électrique, résiste à la corrosion). Plusieurs méthodes sont détaillées afin de comprendre la formation, l'organisation, les propriétés électrochimiques et le mode de fonctionnement de la couche protectrice formée.

Les mesures de corrosion sont réalisées soit en fonction de différentes concentrations de PANI dans la matière active ou dans la solution de l'acide sulfurique, soit en fonction de temps d'immersion de l'électrode de plomb alliage immergé dans l'acide sulfurique à 0.5M en absence ou en présence de PANI.

Une meilleure protection de plomb alliage en milieu acide est obtenue pour une quantité de 0.25g de PANI. Une résistance ( $R_p$  : 7477.8  $\Omega$ ). Avec l'augmentation de la résistance de polarisation l'efficacité protectrice ( $P_i$ ) augmente atteint plus de 98 %. Par contre la vitesse et la densité du courant de corrosion diminuent.

Ces résultats ont été confirmés par la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) où la résistance du métal atteint 10.008 K $\Omega$ .

Dans le cas de la plaque négative, la vitesse de corrosion diminue en présence de pourcentage de 0.25 % et 0.5 % en PANI dans la pâte comparais au blanc ( $H_2SO_4$  0.5 M) et pour le pourcentage de 0.5 % en PANI la diminution est remarquable. Une résistance de (2.1 à

14.43 $\Omega$ ) est obtenue pour un pourcentage de 0.5 % de PANI dans la solution la porosité de la couche protectrice diminue et l'efficacité protectrice ( $P_i$ ) atteint plus de 85%.

-Les voltammogrammes obtenus montrent que la présence de PANI dans la solution d'acide sulfurique affecte considérablement les réactions d'oxydo-réductions de  $PbSO_4$ . La polyaniline empêche les cristaux de  $PbSO_4$  de se former sur la surface du métal. PANI favorise la transformation de  $PbSO_4$  au Pb. D'autres sites actifs de  $PbSO_4$  ont été créés. D'autre part, la PANI protège le métal de la grille. Cela signifie que le PANI joue le rôle d'un inhibiteur et par conséquent les performances de l'électrode négative augmentent.

En présence de la polyaniline à des concentrations bien déterminées les performances (électriques, résistance contre la corrosion) de la plaque négative et du collecteur du courant sont améliorées. D'où la possibilité d'utiliser industriellement la polyaniline pour protéger les collecteurs du courant contre la corrosion de la batterie au plomb.

## Perspectives

- ✓ Tester la méthode de synthèse de PANI par voie électrochimique dans le cadre d'obtenir des collecteurs de courant plus légers et résistants à la corrosion dans un milieu fortement acide.
- ✓ Étude la nature de la couche de passivation ( $Pb/PbO.PbSO_4/PANI$ ) par d'autres méthodes comme le MEB...etc.

## *Références bibliographique*

**Référence :**

- [1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/batterie\\_d%27accumulateurs](https://fr.wikipedia.org/wiki/batterie_d%27accumulateurs).
- [2] [https://fr.wikipedia.org/wiki/accumulateur\\_%c3%a9lectrique](https://fr.wikipedia.org/wiki/accumulateur_%c3%a9lectrique)
- [3] Jean-Loup Prensier – Cédric Lusseau. Annexe : principe de fonctionnement et constituants d'une batterie les vélos à assistance électrique au pédalage édité le 01/01/2004.pdf
- [4] [https://fr.wikipedia.org/wiki/batterie\\_au\\_plomb](https://fr.wikipedia.org/wiki/batterie_au_plomb).
- [5] <http://www.shadowauvergne.com/animationsshadow/titai/comment/comment01.htm>.
- [6] G. Dillenseger, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours" thèse de doctorat, Université de Montpellier ii, 2004, P 195.
- [7] 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, p155.
- [8] N. Saadallah, « etude du mécanisme de réduction de pbo2 : application de l'électrode à microcavité », thèse, université ferhat abbas-sétif, p .7
- [9] p. rüetschi, "aging mechanisms and service life of lead-acid batteries", j. powersources, 127(1-2), 2004, p. 33-44.
- [10] <http://www.batterie-solaire.com/batterie-plomb-historique-description.htm>.
- [11] <http://www.fiches-auto.fr/articles-auto/fonctionnement-d-une-auto/s-1389-batterie-de-voiture-au-plomb-principe.php>.
- [12] Pdf: Notion sur les accumulateurs au plomb-acide – Créé par IZZO Pascal.
- [13] <http://energie-developpement.blogspot.com/2011/10/aperçu-des-différents-types-de.html>.

- 
- [14] X. Muneret, P. Lenain, "évolution des batteries au plomb acide de technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain", colloque gaston planté 2000.
- [15] S. Atlunget, T. Jacobsen, "on the thermodynamics of the agglomerate-of-spheres' model for the pb02 electrode", j. power sources, 66,1997, p. 147-150.
- [16] E. Bashtavelova, A. Winsel, "the pbo, agglomerate-of-spheres: investigation of four grid materials", j. power sources, 67, 1997, p. 93-103.
- [17] 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 underlead-acid battery conditions", j. power sources, 185(1), 2008.
- [18] B. Cheraghi, A. Rezafakhari, S. Borhani et A. entezami, "chemical and electrochemical deposition of conducting polyaniline on lead", j. electroanal. chem., 626(1-2), 2009.
- [19] 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), 2004.
- [20] D. Devilliers, M. T. Dinhthi, E. Mahé, V. Dauriac et N. Lequeux, "electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide", j. electroanal. chem., 573(2), 2004.
- [21] Seo et Yong-Jin, "a study on the correlation between electrochemical corrosion and chemical mechanical polishing performance of w and ti film", microelectron. eng., 84(12), 2007,p. 2769-2774.
- [22] D. M. Lenz, M. Delamar et C. A. ferreira, "application of polypyrrole/tio2 composite films as corrosion protection of mild steel", j. electroanal. chem., 540,2003, p. 35-44.
- [23] 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., 49(1-3),1991, p. 489-495.

- [24] A. Czerwinski et M. Zelazowska, "electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (rvc)", j. power sources, 64,1997, p. 29-34.
- [25] 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, p155.
- [26] N. Achaibou ; A. Malek ; et N. Bachra "modèle de vieillissement des batteries plombacide dans les systèmes pv"rev-energ-ren : chemss, 61-66,2000.
- [27] S. Rouichi, "etude théorique de la cinétique de l'isomérisation du n-heptane sur catalyseurs zéolithique ", mémoire de magister, université de batna, algérie, 2006.
- [28] A. J. Athias, " polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques", techniques de l'ingénieur e 1862 2002.
- [29] M. Bouhadid, C. Thévenot, F. Ehrenfeld, N. Redon, J. Desbrières, B. Grassl et S. Reynaud," intrinsically conducting composite films and hydrogels for chemical sensors
- [30]<http://energie-developpement.blogspot.com/2011/11/problemes-et-usure-des-batteries-au.html>.
- [31] <http://www.batterie-solaire.com/mecanismes-degradation-batterie-plomb.htm>.
- [32][http://tel.archivesouvertes.fr/file/index/docid/569430/filename/1992th\\_maurer\\_0\\_n\\_s16734.pdf](http://tel.archivesouvertes.fr/file/index/docid/569430/filename/1992th_maurer_0_n_s16734.pdf)
- [33] [https://fr.wikipedia.org/wiki/sulfate\\_de\\_plomb\(ii\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/sulfate_de_plomb(ii)).
- [34] MR. D. Imad, « etude comparative des propriétés électriques de pbo2 préparé par voie chimique et électrochimique », thèse, universite ferhat abbas-setif- 1,2014.
- [35] M. guergouri « synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères », thèse, l'université paris diderot- paris7-2012
- [36] Hal id: tel-00596089.<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00596089v2>.submitted on 26 may 2011

- [37] L. Lamiri, « analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », thèse, université ferhat abbas – setif, 2011
- [38] Y. Madaoui, 'synthèse et caractérisation des polymères conducteurs composites polypyrrole/magnite ', université d'oran es senia.
- [39] B.Hassene, « synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion : application aux circuits de refroidissement », thèse, université badji mokhtar-annaba,2014
- [40] B.Youcef, « Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'azométhines » .thèse, université mentouri constantine, 2012
- [41] F. karoun, « Etude du comportement de la polyaniline exposée aux gaz polluants.» université ferhat abbas – setif1.2014
- [42] A. charba. « synthèse de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques », thèse, l'université bordeaux-1,2011
- [43] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, J-C. Carru, J-L. Wojkiewicz, " percolation et relaxation diélectrique dans le composite polyaniline/polyuréthane", jnr dm, (journées nationales du réseau doctoral en microélectronique), à lyon ,2009.
- [44] R. Emirakhanian, «Propriétés électrochimiques et fibres de polyaniline : limites d'utilisation comme actionneurs, thèse de doctorat, l'école centrale de lyon, 2005.
- [45] N. Fodil Cherif, « Dopage de la polyaniline par l'acide lactique et étude des mélanges polyaniline/poly (acide lactique) » emp, mémoire de magister, 2010.
- [46] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X.tang, A.G. MacDiarmid, « x-ray structure of polyaniline, macromolecules » 24779-789,(1991).
- [47] E. L. Liening, « electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion», nace, houston, pp.85-122,1986,.
- [48] B. Assouli, "Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin", univ. kentra maroc, thèse de doctorat, 2002.

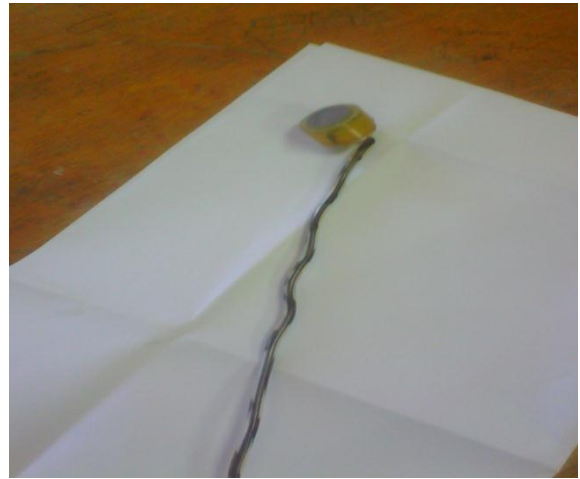
- [49] Corrosion science, par c.cao vol.38, n°12, pp2073-2082, (1996).
- [50] P. perret, "nanostructuration du dioxyde de plomb pour applications dans lessupercapacités électrochimiques hybrides", " thèse de doctorat, université du québec à montréal, 2009, p. 155.
- [51]J. Prokes, J. Stejskal, polymere degradation and stability, 86,187-195,2004.
- [52] E. Gachard, "Synthese sous rayonnement Gamme et caracterisation d'agregat d'agent dans la zéolithe Y ", thèses de doctorat, Université Bordeaux, 1996.
- [53] E. T. Kang, K. G. Noeoh, K. L. Tan, Progress in Science, Vol.23, 277-324,1998.
- [54] M. M. Bouman, E. W. Meijer, Adv. Mater.7, 385, 1995
- [55] T. L. A. Campos, D. F. Kersting, C. A. Ferreira, Surface and coatings technology, 122, 1999, p 3-5.
- [56] J. P. Carr, N. A. Hampson and R. Taylor, J. Electroanal. Chem, 33, 1971, p 109.
- [57] Christophe Aucher ;" amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC" " thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, année 2010.
- [58]C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion", Les techniques de (l'ingénieur, COR 1 005.
- [59] 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., 12(2),2003, p. 172 - 178.

# *Annexes*

## Annexe



**Figure.A.1:** Cellule électrochimique



**Figure.A.2:** L'électrode de travail



**Figure.A.3:** polisseuse mécanique

Annexe



Légende  
1-unité FTIR  
2-porte  
échantillon  
3-traitement  
des données

**Figure.A.4:** Spectrometer IRTF SHIMADZU 8400 S.

Légende :

1-Unite UV-  
Visible

2-acquisition des  
données



**Figure. A.5.:** Le spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 2401 PC

## Annexe

Légende :

1-Unité MEB

2-traitement  
des donnes



**Figure. A.6:** Le microscope électronique à balayage Quanta 600.

## Résumé

Les recherches actuelles concernant l'amélioration de la durée de vie de la batterie au plomb acide sont basées sur la protection du métal des grilles (les supports de la matière active des électrodes). La corrosion des grilles cause la dégradation des plaques et la formation des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  et l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  sous la couche de  $\text{PbSO}_4$ . Ces facteurs limitent la durée de vie de l'accumulateur au plomb.

Ce travail a pour objectif d'étudier le comportement du collecteur du courant (électrode en plomb alliage) et de la plaque négative de la batterie plomb-acide, en présence et en absence de la polyaniline dans la solution d'acide ou dans la composition de la pâte respectivement, dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M, dont le but est d'empêcher la formation des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  formés sur la surface de l'électrode, protéger le collecteur du courant contre la corrosion et d'améliorer les performances de la plaque négative.

Pour étudier le comportement de l'électrode de l'alliage de plomb on a utilisé plusieurs méthodes électrochimiques: la voltammétrie cyclique et linéaire, les méthodes de polarisation (Tafel, Rp). La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les résultats trouvés montrent que la présence de la polyaniline dans la solution d'acide protège le collecteur du courant contre la corrosion et les performances de la batterie au plomb sont améliorées.

**Mots clés:** batterie plomb-acide, collecteur du courant, la plaque négative, polyaniline, corrosion, SIE, Tafel, Rp, VC, VL.

## Abstract

Current research on improving the lifetime of the lead acid battery is based on metal shielding of the grids (the electrode active material supports). Grid corrosion caused plaque degradation and the formation of  $\text{PbSO}_4$  crystals and lead oxide  $\text{PbO}$  under the  $\text{PbSO}_4$  layer. These factors limit the life of the lead-acid battery.

The purpose of this work is to study the behavior of the current collector (lead alloy electrode) and the negative plate of the lead-acid battery, in the presence and absence of the polyaniline in the acid solution or in the composition of the paste respectively in a 0.5 M sulfuric acid solution, the purpose of which is to prevent the formation of the  $\text{PbSO}_4$  crystals formed on the surface of the electrode, to protect the collector from the current against corrosion and to improve the performance of the negative plate.

Electrochemical techniques: cyclic and linear voltammetry, polarization methods (Tafel, Rp). Electrochemical impedance spectroscopy (SIE).

The results show that the presence of polyaniline in the acid solution protects the collector from the current against corrosion and the performance of the lead acid battery is improved.

**Key words:** lead-acid battery, current collector, negative plate, polyaniline, corrosion, SIE, Tafel, Rp, VC, VL.

## ملخص

وتعتمد الأبحاث الحالية على تحسين حياة البطارية حمض الرصاص على حماية الشبكات معدنية (دعائم المواد القطب النشطة). تآكل شبكات اللوحات و تدهورها وتشكيل الكريستال من  $PbSO_4$ ، هذه العوامل تحد من حياة بطارية تخزين الرصاص.

ويهدف هذا العمل إلى دراسة سلوك تيار جامع (سباتك الرصاص الكهربائي) ولوحة السلبية للبطارية الرصاص الحمضية في وجود وغياب بولي أنلين في محلول حمض أو تكوين اللب، على التوالي، في محلول حامض الكبريتيك 0.5 م، والتي تهدف إلى منع تشكيل بلورات  $PbSO_4$  تشكلت على سطح القطب، وتيار جامع حماية ضد التآكل وتحسين أداء لوحة السلبية.

لدراسة سلوك سبيكة القطب الرئيسي استخدمت عدة أساليب الكهروكيميائية: الخطي و voltammetry دوري، وأساليب الاستقطاب (Tafel روبية). الطيفي مقاومة الكهروكيميائية (EIS).

وأظهرت النتائج أن وجود بولي أنلين في حل من حمض يحمي تيار جامع ضد التآكل وتحسين أداء البطارية الرصاص.

**كلمات البحث:** بطارية الرصاص الحمضية جامع التيار لوحة سلبية بولي أنلين والتآكل ونظام المعلومات البيئية VL.

VC Rp