



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème

Etude de l'effet de quelques paramètres sur la qualité des accumulateurs au plomb

Présenté par :

- BOUNABI Ahlam
- AIBOUD Souhila

Soutenu publiquement le 01 / 07 / 2018 devant le jury composé de :

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| ▪ DILMI Abdellah (MAA) | Président - UBBA |
| ▪ BOUBATRA Mustapha (MCB) | Rapporteur - UBBA |
| ▪ BOUABDELLAH Mounira (MAA) | Examinatrice - UBBA |

Année universitaire : 2017-2018

Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Ce mémoire a été réalisé dans laboratoire de chimie des matériaux de l'Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj sous la direction du docteur **Mustapha Boubatra**.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encouragement du **Dr. Mustapha Boubatra**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait **Mr Abdellah Dilmi** en acceptant de présider le jury et **Mme Mounira Bouabdellah** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près

Mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire

Mes vifs remerciements à tous mes collègues de la promotion de chimie analytique

Enfin j'exprime toutes nos sympathies à tous mes camarades de laboratoire ainsi que mes amis pour leurs amitiés

A vous tous, un grand merci

Dédicaces



Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

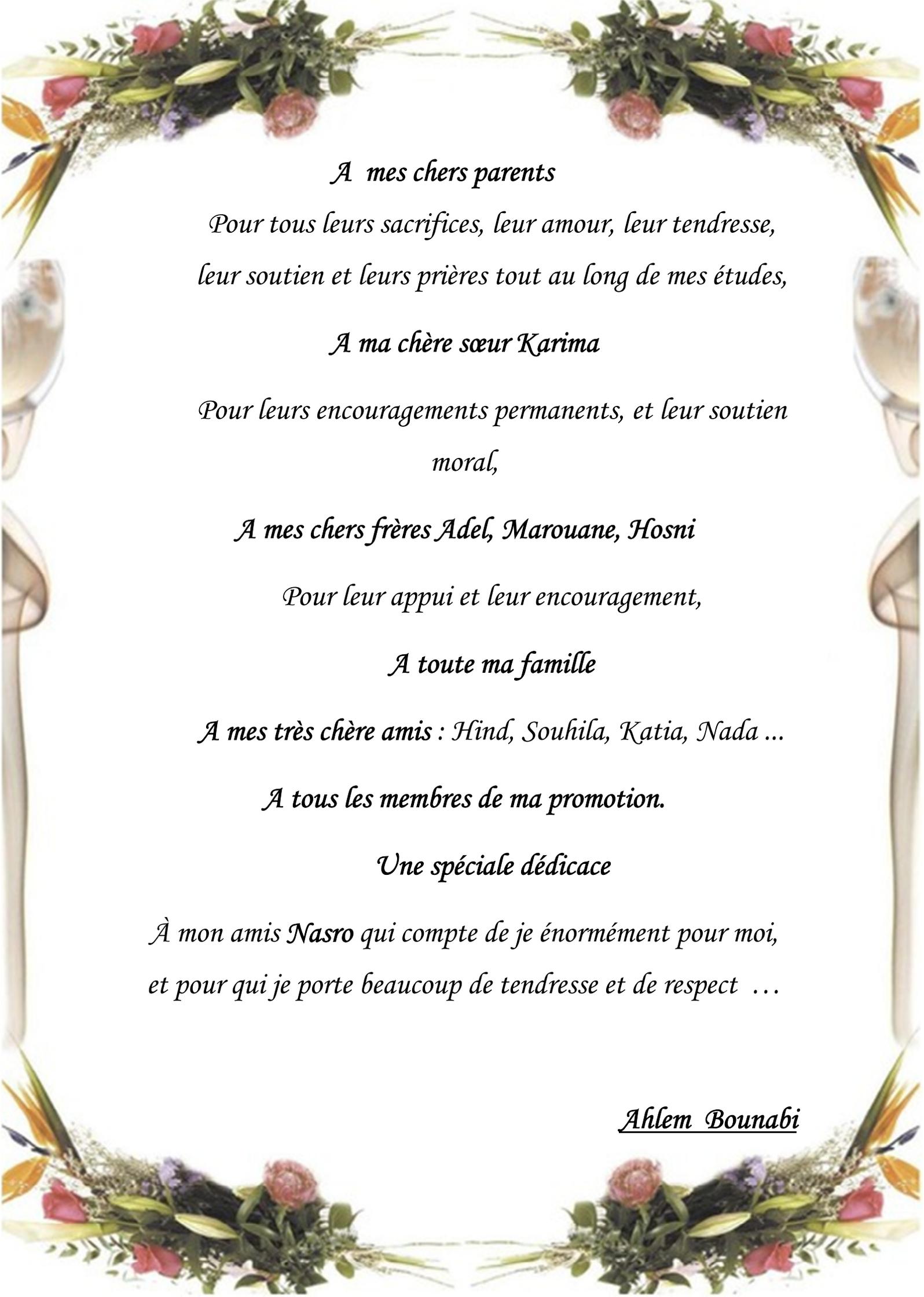
L'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que...



Nous dédions ce

Mémoire ...



A mes chers parents

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

A ma chère sœur Karima

*Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien
moral,*

A mes chers frères Adel, Marouane, Hosni

Pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille

A mes très chère amis : Hind, Souhila, Katia, Nada ...

A tous les membres de ma promotion.

Une spéciale dédicace

*À mon amis Nasro qui compte de je énormément pour moi,
et pour qui je porte beaucoup de tendresse et de respect ...*

Ahlem Bounabi



Je dédie ce modeste travail à :

*La lumière de mes jours ; et mon soutien moral et la source de
joie et de bonheur.*

Celui qui toujours sacrifié pour me voir réussir

(MES PARENTS)

Et bien sûr à mon frère (NADJIB)

Et mes sœurs (NOOR, ASMA),

Ma famille et mes Amis.

*A mon binôme (BOUNABI AHLEM) et à tous ceux qui ont
contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je
vous dis merci.*

Souhila Aiboud

A decorative border of intricate black and white line art surrounds the page. It features symmetrical floral and scrollwork patterns, with larger, more complex designs in the corners and simpler, repeating motifs along the top and bottom edges.

Sommaire

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TABLEAUX.....	III
Introduction Générale.....	1

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Les accumulateurs électrochimiques ou batteries	3
I.1.1 Présentation des accumulateurs.....	3
I.1.2. Principe de fonctionnement.....	3
I.1.3. Les différents types d'accumulateurs.....	4
I.1.4. Caractéristiques des batteries	5
I.2 Batterie plomb-acide	6
I.2.1 Historique.....	6
I.2.2. Accumulateurs au Plomb acide.....	9
I.2.2.1. Constitution de la batterie au plomb	9
I.2.3. Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur au plomb.....	15
I.2.3.1. Préparation de la grille	15
I.2.3.2. Préparation des plaques positives.....	15
I.2.3.3. Mûrissage des plaques.....	17
I.2.3.4. Formation des plaques.....	17
I.3. Le plomb et ses oxydes	20
I.3.1. Le plomb :	20
I.3.2. Les métaplombâtes (Pb_2O_3)	20

I.3.3. L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4).....	20
I.3.4. Le monoxyde de plomb.....	20
I.3.5. Le bioxyde de plomb PbO_2	21

Chapitre II

Matériel et méthode expérimentales

II.1. Etude expérimentale	27
II.1.1. Préparation des plaques non formées	27
II.1.1.1. Préparation de la pâte	28
II.1.1.2. Préparation des plaques non formées	29
II.1.2. Préparation des plaques formées	30
II.1.2.1. Préparation des plaques formées	31
II.2. Techniques d'analyse physico-chimiques utilisées	32
II.2.1. Méthodes d'analyse chimique de la pâte formée et non formée	32
II.2.1.1. Plaques non formés.....	32
A- Détermination du plomb métallique dans les plaques non formées.....	32
B- Détermination des sulfates de plomb dans la masse active non formée.....	33
II.2.1.2. Plaques formés.....	33
A-Détermination du PbO_2 dans les plaques formées positives	33
B- Détermination des sulfates dans la masse active positive par photométrie.....	33
C- Détermination des sulfates de plomb par gravimétrie.....	34
II.2.2. Méthodes d'analyse thermique	34
II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)	35

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1 Analyses chimiques	37
III.1.1. Plaques non formées.....	37
III.1.2. Plaques formées.....	39
III.2. diffraction des rayons X (DRX).....	41
III.3. Analyse thermogravimétrique	46
III.4. Conclusion.....	46
Conclusion général	48
Références bibliographiques	51

Liste des abréviations et des symboles

Pb : Plomb.

PbSO₄ : Sulfate de plomb.

1BS (PbO.PbSO₄) : Sulfate monobasique de plomb.

3BS (3PbO.PbSO₄.H₂O) : Le sulfate tribasique de plomb hydraté.

4BS (4 PbO. PbSO₄) : Le sulfate tétrabasique de plomb.

PbO : L'oxyde de plomb.

PbO₂ : Le bioxyde de plomb.

DRX : Diffraction des rayons-X.

ATG : Analyse thermique gravimétrique.

ATD : Analyse thermique différentielle.

E : l'énergie de rayonnement.

h : Constante de Planck.

c : La vitesse de la lumière.

l : La longueur d'onde du rayonnement-X incident.

d : La distance réticulaire.

q : L'angle d'incidence du rayon.

B (2θ): largeur de la raie à demi-hauteur.

k : facteur de forme.

D : taille des cristallites.

h, k, l: Les indices de Miller.

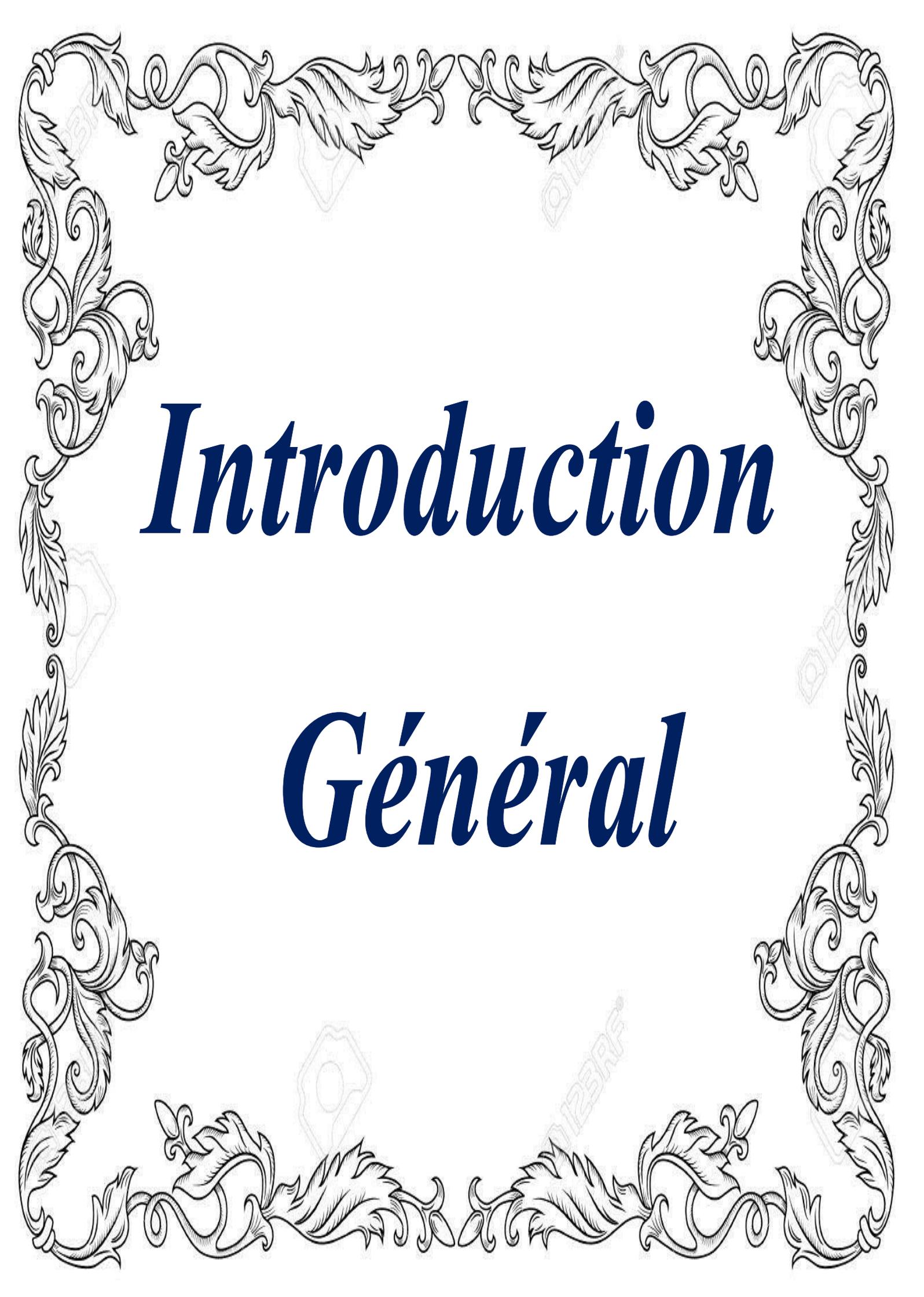
Liste des figures

Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge, en charge.....	3
Figure I.2 : Pile Gaston Planté (1859)	6
Figure I.3 : Vue éclatée d'un faisceau.....	10
Figure I.4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage.....	10
Figure I.5 : Schéma de principe d'un accumulateur au plomb et éclaté d'une batterie de démarrage.....	14
Figure I.6 : Schéma représentatif des étapes de fabrication de la plaque positive.....	19
Figure I.7 : Structure tétragonale de α PbO.	21
Figure I.8: Structure orthorhombique de β PbO.	21
Figure I.9 : Schéma représentatif de la structure de α PbO ₂	23
Figure I.10 : Schéma représentatif de la structure de β PbO ₂	24
Figure I.11 : Schéma de la texture de la matière active positive.....	25
Figure II.1 : Etapes de préparation de la pâte	28
Figure II.2 : Etapes de préparation des plaques non formées	29
Figure II.3 : Etapes de préparation des plaques formées	31
Figure II.4 : Schéma de la cellule électrochimique (formation des plaques).....	31
Figure III.5: (a) appareil thermogravimétrique.....	35
Figure II.6: Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X.	36
Figure II.7: Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl).....	36
Figure III.1 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques immergées dans H ₂ SO ₄ 1.05 pendant 15min	41
Figure III.2 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques calcinées à 450 °C pendant 4 h, immergées dans H ₂ SO ₄ 105 pendant 15 min.....	41

Figure III.3 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 24 h dans H ₂ SO ₄ 1.05	42
Figure III.4 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 15 min dans H ₂ SO ₄ 1.05	42
Figure III.5 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 2 h dans H ₂ SO ₄ 1.05	43
Figure III.6 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 24 h dans H ₂ SO ₄ 1.05	43
Figure III.7 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 15 min dans H ₂ SO ₄ 1.05	44
Figure III.8 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 2 h dans H ₂ SO ₄ 1.05	44
Figure III.9 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 24 h dans H ₂ SO ₄ 1.05	45
Figure III.10 : Courbe ATG relative à l'échantillon calciné à 400 °C pendant 4 h	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Chronologie de développement de la batterie au plomb.....	8
Tableau II.1 : Programme de charge des plaques.....	30
Tableau III.1 : Evolution des teneurs en Pb, PbO et en PbSO ₄ des pates préparées avec H ₂ SO ₄ de différentes densités (1.30, 140 et 1.50).....	37
Tableaux III.2 : Evolution des teneurs en Pb, PbO et en PbSO ₄ des pates préparées avec H ₂ SO ₄ de différentes densités (1.30, 140 et 1.50) et immergées dans l'acide sulfurique de densité 1.05 et 1.20 pendant des temps de 0.25 h, 2h et 24 h	38
III.1.2. Plaques formées.....	39
Tableau III.3 : Evolution des teneurs en PbSO ₄ et PbO ₂ en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05 pâte préparée avec l'acide sulfurique de densité 1,30.	39
Tableau III.4 : Evolution des teneurs en PbSO ₄ et PbO ₂ en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05, pâte préparée avec l'acide sulfurique de densité 1,40	39
Tableau III.5 : Evolution des teneurs en PbSO ₄ et PbO ₂ en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05, pâte préparée avec l'acide sulfurique de densité 1,50	39
Tableau III.6 : Evolution des teneurs en PbSO ₄ et PbO ₂ pour les plaques calcinées pendant 5 à 450 °C et formées dans l'acide sulfurique de densité 1.05.....	39
Tableau III.7 : Evolution des teneurs en H ₂ SO ₄ et PbO ₂ en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05	40

A decorative border of intricate black and white line art surrounds the text. The border features a repeating pattern of stylized leaves and scrolls, with larger, more complex floral motifs at the corners and midpoints of the sides.

Introduction

Général

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 positive, est recouverte d'une couche de bioxyde de plomb, ce dernier est l'élément clé et le point faible de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Ses propriétés de texture et de structure influent considérablement sur les performances de la batterie. Deux formes de PbO_2 sont présentes dans la plaque positive : $\alpha\text{-PbO}_2$ qui a une structure orthorhombique et $\beta\text{-PbO}_2$ qui cristallise dans une structure tétragonale. La présence de l'une ou l'autre de ces variétés de bioxydes dans des proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport $\alpha/\beta \text{ PbO}_2$ existant dans cette plaque. Le bioxyde de plomb a une conductivité électrique semblable à celle des métaux. La phase α possède une bonne conductivité électrique en comparaison avec $\beta\text{-PbO}_2$. Cette dernière présente par contre la meilleure capacité de décharge.

Ce travail de mémoire comporte trois chapitres : le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'accumulateur en générale et l'historique de l'accumulateur au

Introduction Générale

plomb, en donnant un aperçu général sur les différents travaux de recherche entrepris dans le but de caractériser soit les deux variétés de bioxyde de plomb.

Dans la partie consacrée à l'étude expérimentale (chapitre II), nous décrivons les techniques physico-chimiques d'analyse et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour préparer et caractériser la masse positive formée et non formée. L'exposition des résultats et la discussion feront respectivement l'objet du troisième chapitre (chapitre III).

Le dernier chapitre (chapitre III) nous étudions premièrement l'influence de la densité d'acide et le temps d'immersion sur la composition chimique de la pâte non formée, en traitant le rôle de l'eau de structure ; présent dans les cristaux de 3BS; et leur départ par traitement thermique ou par immersion prolongée dans H_2SO_4 sur les mécanismes de formation de α et β PbO_2 et leur influence sur la capacité et la durée de vie de l'accumulateur au plomb.

Enfin une dernière partie de ce mémoire est consacrée à la conclusion générale qui englobe les discussions des différents résultats obtenus.

A decorative border of intricate black and white line art surrounds the text. It features symmetrical floral and scrollwork patterns, with larger, more complex designs at the corners and simpler, repeating motifs along the top and bottom edges.

Chapitre I

Etude

Bibliographique

I.1 Les accumulateurs électrochimiques ou batteries

I.1.1 Présentation des accumulateurs

Dans le principe, les générateurs électrochimiques sont des dispositifs dont la fonction est de transformer l'énergie libérée par des réactions électrochimiques en énergie électrique. Ce processus de conversion d'énergie se produit aux deux électrodes du dispositif (électrode positive et électrode négative) et conduit à la décharge du générateur. En fonction de la réversibilité de ce processus, on peut distinguer les générateurs électrochimiques en deux catégories :

- Système primaire ou **pile** : dans ce cas la réaction électrochimique est irréversible, le générateur est déchargé une seule fois et de façon définitive.

- Système secondaire ou **accumulateur** : dans ce cas la réaction électrochimique est réversible, une source d'énergie extérieure peut être utilisée pour ramener les électrodes à leur état initial et charger le dispositif après sa décharge.

Dans le domaine des véhicules électriques (VEs) et véhicules électriques hybrides (VEHs), les accumulateurs se présentent comme étant l'un des moyens de stockage d'énergie électrique les plus prometteurs [1].

I.1.2. Principe de fonctionnement

Un accumulateur est un dispositif électrochimique qui permet la conversion réversible d'énergie chimique en énergie électrique. En charge, l'énergie électrique est convertie et stockée sous forme d'énergie chimique à travers des réactions d'oxydoréduction. En décharge, l'élément fonctionne en mode générateur. Dans ce cas, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique, et les réactions inverses se produisent aux électrodes.

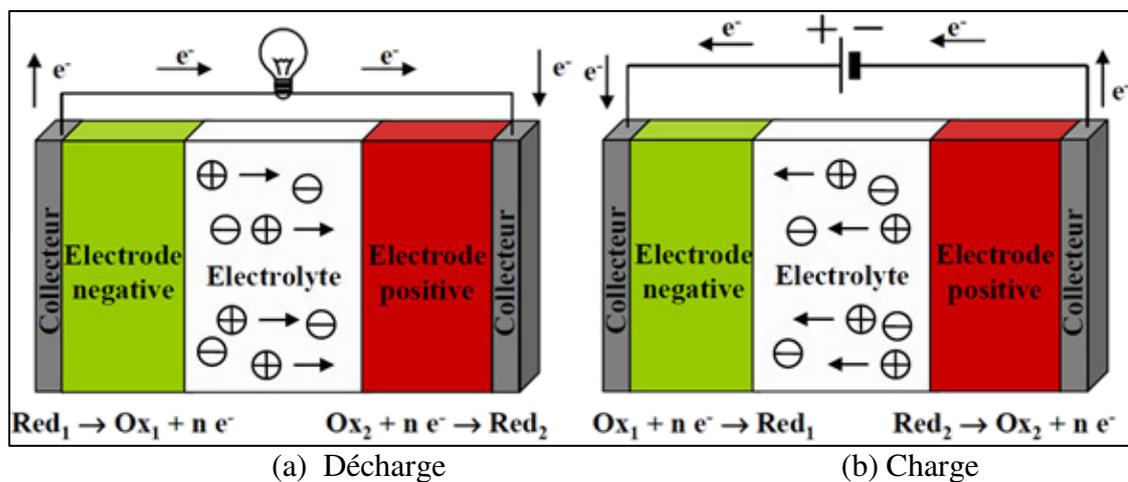


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge, en charge [2].

Un accumulateur est constitué principalement, de deux électrodes qui permettent de stocker les électrons à l'issue des réactions électrochimiques d'oxydoréduction. Ces électrodes sont immergées dans l'électrolyte qui permet le transport des espèces ioniques d'une électrode à l'autre. Le séparateur permet l'isolation électrique pour assurer le passage des électrons via le circuit électrique extérieur. Enfin, pour assurer le contact avec ce circuit extérieur, des collecteurs de courant, bons conducteurs électroniques, sont présents à chaque électrode.

La figure I.1 présente le schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur pour les modes de décharge (a) et de charge (b).

Généralement, on entend par accumulateur la cellule électrochimique composée de deux électrodes et de l'électrolyte. La dénomination batterie désigne plutôt l'ensemble de cellules connectées en série ou/et en parallèle, d'où le nom de batterie d'accumulateur. Néanmoins, le terme de batterie est souvent appliqué à la cellule seule ou élément.

Pour distinguer les électrodes, en considérant la décharge, l'électrode négative est appelée anode car elle est le siège de réactions d'oxydation et l'électrode positive, siège de réactions de réduction, est appelée cathode. En revanche, en charge, les réactions aux électrodes sont inversées: oxydation à la positive et réduction à la négative.

Avec les avancées technologiques, plusieurs batteries ont été développées dans l'histoire, des premières batteries plomb jusqu'aux fameuses batteries lithium d'aujourd'hui.

I.1.3. Les différents types d'accumulateurs

L'histoire des premières batteries commence avec l'italien Alessandro Volta qui découvre, en 1800, la présence d'un flux d'électrons suite à la réaction électrochimique entre deux métaux et une solution [3]. C'est la cellule primaire non rechargeable couramment appelé pile.

En 1859, la première batterie rechargeable, appelée aussi secondaire, est inventée par le physicien français Gaston Planté qui met en évidence les réactions réversibles chimiques/électriques suite à l'inversion du sens de flux de courant. Cette technologie, toujours utilisée aujourd'hui, comprend deux électrodes au plomb baignant dans une solution d'acide sulfurique [4].

Quelques années plus tard, en 1899, le suédois Waldemar Junger [3] invente la première batterie rechargeable nickel-cadmium (NiCd) en utilisant une électrode au nickel, une autre au cadmium et une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte.

Avec le NiCd, même si un gain notable en capacité est obtenu par rapport au plomb, on peut déplorer un fort effet mémoire.

Viennent ensuite les batteries Ni-MH (Nickel Hydrure Métallique). Commercialisée en 1990 [5], cette technologie a permis d'augmenter la densité d'énergie de 30 à 40% comparées aux anciennes technologies et de s'affranchir des problèmes liés à la toxicité du cadmium, maintenant majoritairement interdit. Cette technologie présente un certain nombre d'atouts comme sa densité d'énergie volumique (Wh/l) élevée, un fonctionnement possible à basse température, un faible coût et une bonne sûreté de fonctionnement. Elle équipe par exemple la Toyota Prius standard. Toutefois, par exemple dans le cas de l'électrification des véhicules et vue la croissance de l'électronique embarquée, elle n'est plus à même de répondre au besoin demandé vue son énergie spécifique appelée aussi densité d'énergie massique (Wh/kg) très modérée. Pour cette raison, les constructeurs ont opté de plus en plus pour l'utilisation des batteries lithium-ion tel est le cas de la Toyota Prius rechargeable.

La première batterie rechargeable à base de lithium a été commercialisée en 1991 par le constructeur japonais Sony [3].

I.1.4. Caractéristiques des batteries

Avant d'entreprendre un exemple de dimensionnement de batteries, il est important de connaître les caractéristiques que nous cherchons à mettre en évidence dans ces modèles.

Ces caractéristiques sont :

- **Tension de la batterie** : tension électrique entre les bornes d'un élément ou d'une batterie pendant la décharge.
- **Tension en circuit ouvert** : tension électrique aux bornes d'un élément ou d'une batterie quand le courant de décharge est nul.
- **Décharge** : opération pendant laquelle un accumulateur fournit du courant à un circuit extérieur par la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.
- **Courant de décharge** : le courant débité par la batterie lors de la décharge.
- **Régime de charge** : courant électrique auquel on charge un accumulateur ou une batterie d'accumulateur.
- **Cycle d'utilisation** : ensemble d'une décharge et d'une charge ultérieure destinée à rétablir l'accumulateur dans son état initial.
- **Capacité de stockage** : quantité d'électricité (charge électrique), généralement exprimée en ampères-heures (Ah), qu'une batterie complètement chargée peut débiter dans des conditions spécifiées.

- **Profondeur de décharge** : la quantité de charge, en pourcentage de la capacité initiale, qui peut être retirée d'une batterie sans réduire sa durée de vie.
- **État de charge** : la quantité de charge, en pourcentage de la capacité initiale, qui reste accumulée dans la batterie.
- **État de santé** : facteur entre la capacité de charge actuelle d'une batterie par rapport à sa capacité initiale de charge. On reconnaît qu'une batterie a atteint sa durée de vie lorsque ce rapport est plus faible que 80%.
- **Durée de vie** : durée totale de la vie active d'un élément ou d'une batterie en fonctionnement.
- **Température** : Température de l'électrolyte causant la réaction chimique.
- **Vie de tablette** : Période de temps entre la fin de la fabrication et la mise en service [6].

I.2 Batterie plomb-acide

I.2.1 Historique

Le premier accumulateur au plomb inventé par Planté en 1859 a été utilisé pour emmagasiner l'électricité pour les télégraphes. Ce système est composé de feuilles de plomb pur immergées dans de l'acide sulfurique (figure II.2, [7]).



Figure I.2 : Pile Gaston Planté (1859), adaptée de [8].

À la fin du XIX siècle, suite à l'invention de la dynamo par Gramme (1869) et de l'ampoule électrique par Edison (1879), le besoin d'emmagasiner l'énergie électrique augmenta. En 1881, le luxembourgeois Tudor fonde la société éponyme et industrialise les accumulateurs au plomb de Faure constitués de plaquettes lisses et enduites d'une pâte. La

même année, Sellon, Volkmar et Brush ont développé en parallèle des améliorations sur ces plaquettes, en les perforant ou en les remplaçant par des grilles ou par des électrodes de plomb ondulées de plus grandes surfaces géométriques [8].

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

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

L'orientation industrielle actuelle du développement de l'accumulateur au plomb pour les prochaines années se fera en comptant sur les technologies à matériaux actifs solubles (Flow Battery) qui sont en développement depuis une décennie [9].

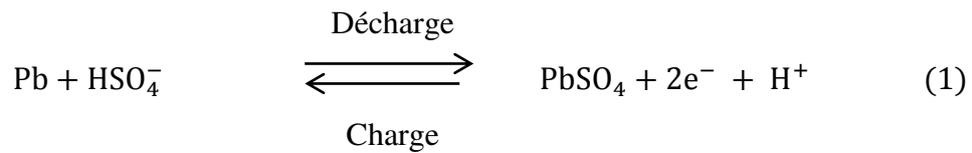
Tableau I.1 : Chronologie de développement de la batterie au plomb.

Année	Auteur	Evénement
1860	Planté	- Première batterie en feuilles de plomb comme matière active immergée dans l'acide sulfurique à 10 %.
1881	Faure	- Feuilles de plomb comme électrode négative et oxyde de plomb appliqué sur des feuilles en plomb comme électrode positive.
1881	Sellon	- Invention de la grille à base d'alliage plomb-antimoine.
1881	Volcmar	- Plaque perforée qui sert comme support pour l'oxyde.
1882	Brush	- Application mécanique de PbO sur grille de plomb.
1882	Gladstone et Tribe	-La théorie de la réaction de double sulfatation de la batterie au plomb [10]. $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
1883	Tudor	- Mélange d'oxyde de plomb-plomb métallique appliqué sur la grille pré- traitée selon la méthode de Planté.
1886	Lucas	- Plaque de plomb formée dans une solution de chlorate ou perchlorate.
1890	Phillipart	- Apparition des premières électrodes tubulaires.
1890	Woodward	-La première batterie à électrodes tubulaires.
1935	Haring et Thomas	-La grille à base d'alliage plomb-calcium [11].
1954	Storez	L'ajout de l'arsenic pour améliorer la résistance à la corrosion de la grille [12].
1956	Bode et Voss	- Nouvelle phase appelée alpha PbO ₂ [13].
1957	Ruetschi et Cahan	- confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO ₂ (alpha et bêta) [14].
1968	Duisman et Giaouque Beck et Wynne	-Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation. [15-18].

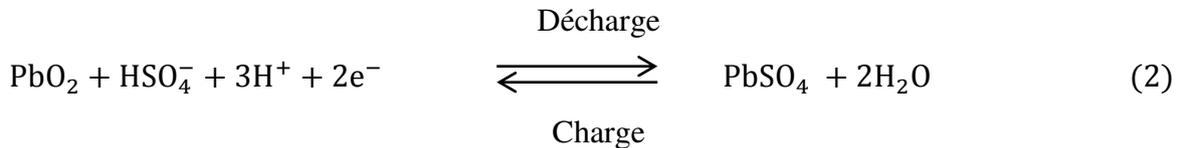
Le peroxyde de plomb PbO₂ constitue la matière active positive et le plomb spongieux Pb forme la matière active négative.

Au cours des cycles charge-décharge les transformations chimiques qui ont lieu au niveau des électrodes sont les suivantes :

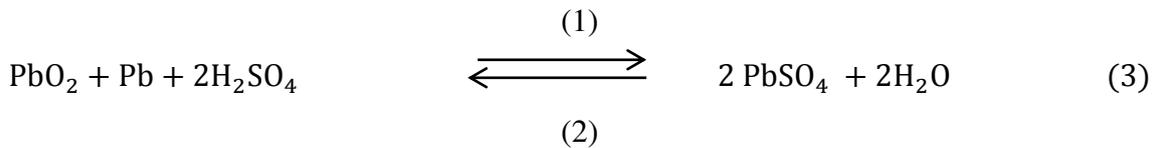
À l'électrode négative :



À l'électrode positive:



La réaction globale s'écrit comme suit:



I.2.2. Accumulateurs au Plomb acide

Batterie : générateur électrochimique produisant de l'énergie électrique à partir de réactions chimiques contrôlés. Certaines batteries utilisent des réactions chimiques et peuvent être rechargées, les batteries au plomb et acide par exemple, alors que d'autres utilisent la transformation irréversible de l'énergie chimique en énergie électrique et n'ont qu'une seule durée de vie utile [19].

I.2.2.1. Constitution de la batterie au plomb

Un accumulateur de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives, d'un séparateur microporeux et d'un électrolyte.

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 l'élément. Par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les court-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur microporeux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3).

Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux (6) et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément.

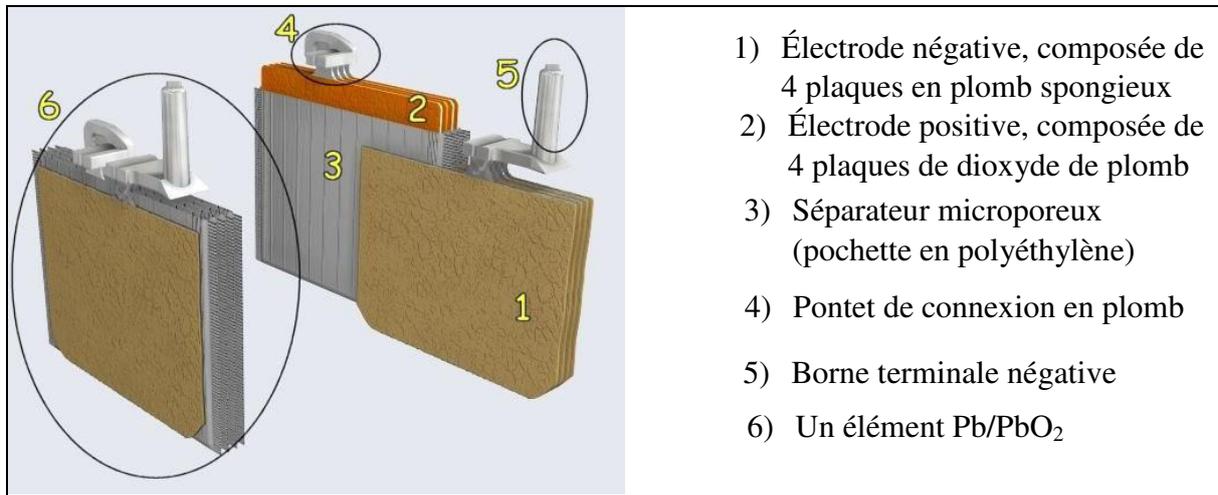


Figure I.3 : Vue éclatée d'un faisceau

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène, PVC ou ABS) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits (Figure I.4). Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

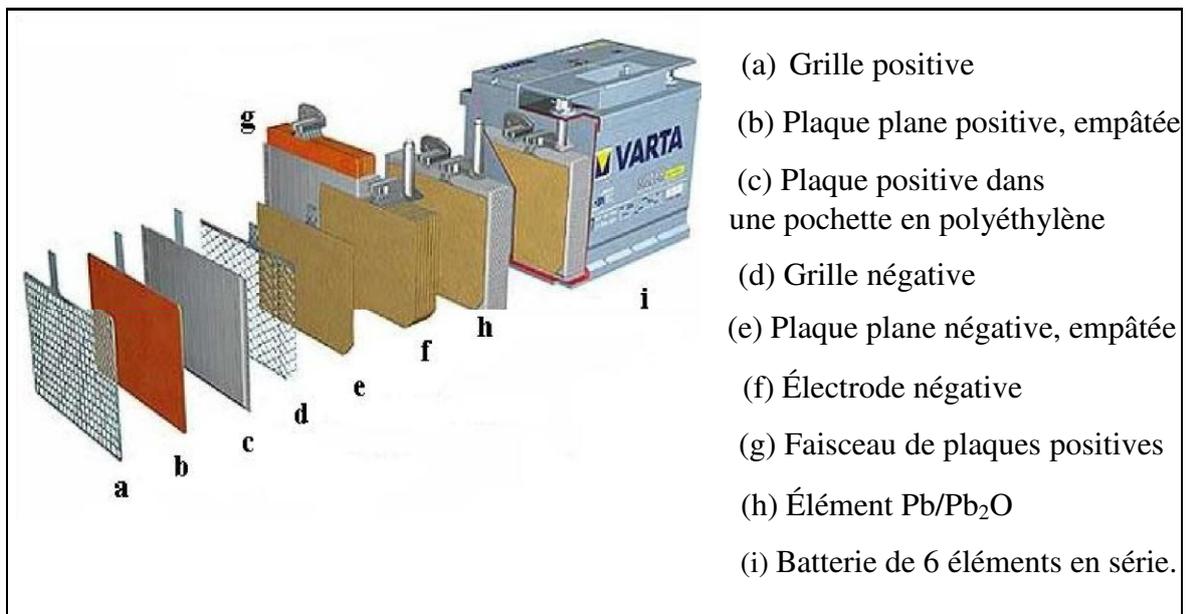


Figure I.4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage

A. L'électrode positive

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

- **Les plaques planes**

Fabriquées selon le procédé Faure, elles sont constituées (Figure I.4) 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.

- **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 durées élevées en cyclage et durée de vie : la traction lourde, le stationnaire (de secours et photovoltaïque), les sous-marins...

B. L'électrode négative

Ses plaques sont toujours réalisées selon la technologie "plaques planes". Comme précédemment, elle est constituée d'une grille empâtée. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un

mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour que la porosité de la matière active se dégrade moins rapidement, d'autres produits, qualifiés d'expandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de $0,5\text{m}^2/\text{g}$.

C. Les grilles

Maillon fondamental de la batterie, les grilles (et les épines) sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active. De nombreuses recherches leur sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb.

Le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui, sans constituer un poison pour la batterie, supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion.

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

D. Le séparateur microporeux

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

- une résistance mécanique appropriée, pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles de charge et décharge,
- une résistance chimique suffisante pour sa tenue dans le temps (immérgé dans une solution très corrosive)
- une structure micro poreuse (pores de la taille du nanomètre), pour permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte, et éviter tout transport de matière d'une électrode sur l'autre.

Parfois le séparateur peut avoir un rôle plus actif en appliquant une pression mécanique sur les électrodes : de nouveaux séparateurs ont été étudiés, comme l'AJS (Acid Jellying Separator) dans les batteries à recombinaison, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes en limitant la dégradation des matériaux actifs et la corrosion des grilles positives [26].

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

E. L'électrolyte

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Au sein de l'accumulateur au plomb, l'électrolyte joue un double rôle : il assure le transport d'électricité par conduction ionique et participe, en tant que réactif, aux réactions de charge et décharge.

Dans l'électrolyte, les déplacements ioniques sont dus à plusieurs phénomènes :

- **la migration** : effet du champ électrique sur les particules chargées,
- **la diffusion** : effet du gradient de concentration,
- **la convection** : effet des gradients de densité, dus par exemple aux effets thermiques dans l'accumulateur.

1) Electrolyte liquide ("libre")

L'électrolyte est une solution dont le solvant (composé en grande quantité) est de l'eau distillée, H_2O , et le soluté (composé en petite quantité) est de l'acide sulfurique, H_2SO_4 . La proportion du mélange définit la densité de l'électrolyte. Un électrolyte ayant 33% (en masse) de H_2SO_4 aura une densité de $1,25g.cm^{-3}$.

À l'état liquide, la molécule d'eau se dissocie en ions H_3O^+ et OH^- . L'ion H^+ n'existe pas seul, il est toujours associé à une molécule H_2O , pour former un H_3O^+ .

Dans l'eau, les molécules d'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydrogène H^+ (qui deviennent H_3O^+) et en ions hydrogénosulfate HSO_4^- (anion solvaté, entouré de molécules H_2O). Dans une plus faible proportion, il existe aussi des ions sulfate SO_4^{2-} .

2) Electrolyte gélifié ou absorbé ("immobilisé")

L'électrolyte gélifié est produit à partir d'une poudre de silice colloïdale, coagulée par réaction avec l'acide contenu dans l'électrolyte. Le gel ainsi formé permet d'immobiliser

l'électrolyte à l'intérieur des bacs. L'électrolyte absorbé est un électrolyte liquide imbibant un séparateur fibreux placé entre les plaques de polarité différente. Mis à part le fait qu'ils soient immobilisés, ces électrolytes restent une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par les fabricants en fonction du type et de l'usage de la batterie. Ils résultent d'un compromis conciliant la capacité désirée, la durée de vie, l'intensité des courants à fournir, la tenue aux basses températures (la température agissant sur la viscosité et donc la conductivité de l'électrolyte) [20].

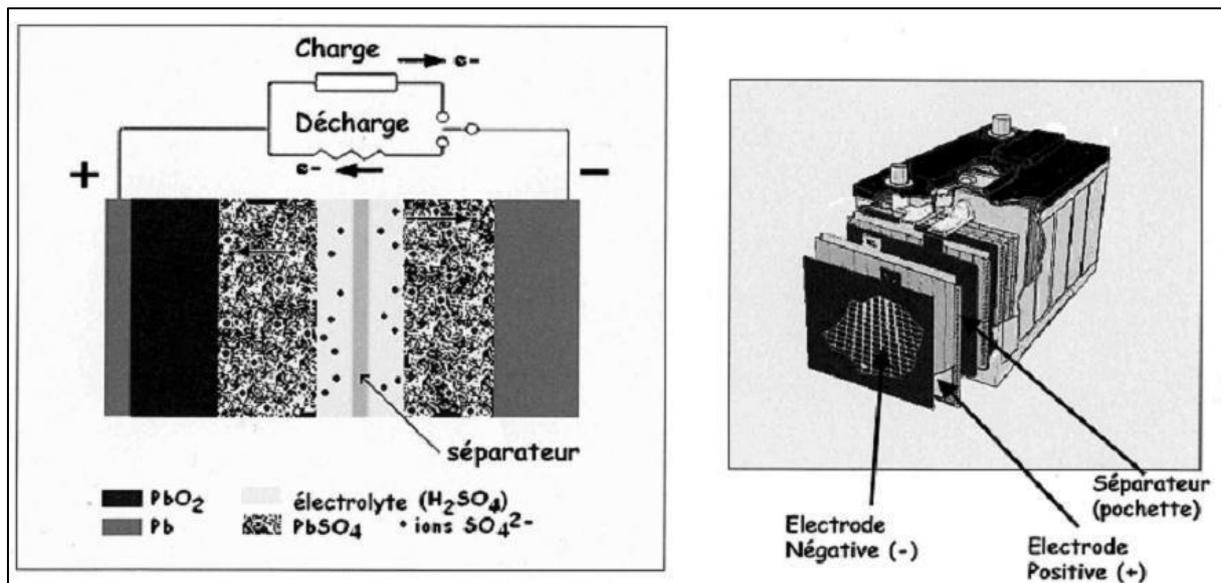


Figure I.5 : Schéma de principe d'un accumulateur au plomb et éclaté d'une batterie de démarrage.

Les électrodes de la batterie sont constituées par des grilles métalliques en plomb dont les alvéoles sont remplies d'une pâte de peroxyde de plomb dans le cas des plaques négatives ou d'une pâte de plomb métallique très poreux (appelé parfois "éponge" de plomb métallique) dans celui des plaques positives. Le plomb utilisé dans les deux types de plaques peut aussi contenir plusieurs autres éléments chimiques tels que de l'antimoine, de l'arsenic, du bismuth, du cadmium, du cuivre, du calcium, de l'argent et de l'étain et, parfois, d'autres éléments. Le procédé de fabrication des plaques utilise aussi des produits d'expansion tels que le sulfate de baryum, le noir de carbone et le lignite qui sont ajoutés pour empêcher que les plaques se rétractent lorsque la batterie fonctionne. Une fois préparées, les plaques sont séchées et formées, prêtes à être assemblées dans les éléments de la batterie.

Une fois formées, les électrodes de la batterie sont placées de façon à ce qu'une plaque négative soit suivie d'une plaque positive avec un séparateur de plaques en polyéthylène, en

PVC ou en papier fibreux intercalé entre elles afin d'empêcher qu'un court-circuit se produise entre deux plaques consécutives. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'il y ait 6 à 20 paires de plaques positives et négatives alignées et isolées électriquement. Les plaques de même polarité sont ensuite reliées électriquement et les sandwichs d'électrodes, appelés maintenant éléments de batterie, sont placés dans leurs compartiments à l'intérieur de la batterie. Un élément type de batterie comprend 13 à 15 plaques et chaque élément peut produire 2 volts à haut ampérage. Les éléments sont ensuite reliés en série par un connecteur en alliage plomb antimoine pour fournir davantage d'énergie. La tension est d'autant plus élevée que le nombre d'éléments reliés est grand: une batterie standard de voiture de tourisme comprend 6 éléments en série qui produisent (2V x 6 éléments) 12 V.

Enfin, la batterie est assemblée et elle reçoit son électrolyte. Le couvercle est soudé et le produit est contrôlé pour voir s'il y a des fuites, après quoi la batterie reçoit sa charge initiale [21].

I.2.3. Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur au plomb

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.

I.2.3.1. Préparation de la grille

La grille est l'élément de base dans la fabrication des électrodes positives et négatives, elle joue le rôle de support mécanique pour la masse et de conducteur électrique, plusieurs recherches ont montré que la nature de l'alliage de la grille influe sur le comportement de la masse positive au cours des cycles charge-décharge de l'accumulateur au plomb. Plusieurs types de grilles ont été étudiés et plusieurs alliages de plomb ont été proposés dans le but d'améliorer leurs propriétés électriques et mécaniques. 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.

I.2.3.2. Préparation des plaques positives

a) Préparation de l'oxyde industriel ou poudre de plomb

L'obtention d'oxyde de plomb se fait soit par une méthode de pulvérisation de plomb fondu soit par le procédé dit « ball milling » qui consiste à broyer à l'air des billes de plomb métallique, qui s'oxyde en PbO. Le produit obtenu, quel que soit le procédé, est considéré de qualité acceptable lorsqu'il est composé de 65 à 83% de PbO et de 17 à 35% de plomb métallique. La quantité de plomb libre ne doit pas dépasser 35% sinon la matière active fabriquée sera peu réactive. En industrie, la poudre ainsi obtenue est un mélange pulvérulent de particules dont le diamètre est inférieur à 50 µm composées au moyenne de 25 % de Pb et 75 % de α PbO ou oxyde rouge. La réaction est en fait une réaction d'oxydation exothermique, un refroidissement est nécessaire pour maintenir la température à 110 °C. La réaction d'oxydation s'écrit alors:



b) Préparation de la pâte non formée

La masse non formée est obtenue en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée puis à une solution d'acide sulfurique de densité 1.40 g.cm⁻³.

Divers additifs pour la masse non formée positive ont été étudiés tels que l'addition du CaSO₄, le Phosphate, le carboxymethyl,....etc., mais n'ont pas été utilisés à grande échelle dans la fabrication des plaques. Abdulazim a étudié l'influence des additifs tels que les oxydes d'arsenic, d'antimoine et de phosphore sur les performances électriques de la plaque positive formée et a conclu que les deux premiers favorisent la formation de α PbO₂. Chen a montré que l'addition de 0.01 à 0.05M de Na₂SO₄ à la pâte non formée cuite diminue la taille des grains de α et β PbO₂ avec l'amélioration de la capacité de la masse positive et la durée de vie de la batterie. Deux brevets rapportent que l'addition du manganèse et/ou du chrome augmente la durée de vie de la plaque positive. Une bibliographie détaillée sur les additifs dans les plaques positive et négative a été établie par Burbank et ses collaborateurs ainsi par Hampson et Lakeman, Mahato et D. Pavlov *et al.* . Récemment ils ont montré que l'addition du polyvinylsulfonate à la masse positive augmente les performances de la batterie.

Au cours du mélange, plusieurs réactions complexes ont lieu et donnent naissance à une masse consistante composée de Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄ et 3 PbO. PbSO₄. H₂O. La composition de la masse dépend de la qualité de la poudre de plomb de départ, du temps de mélange, du rapport acide/oxyde et de la température de malaxage. Ainsi Pavlov et ses collaborateurs ont obtenu un mélange de 3 PbO.PbSO₄. H₂O, 4 PbO. PbSO₄ et PbO. PbSO₄ en préparant une pâte à 80 °C avec une quantité d'acide supérieure à 10 %, par contre Bode et Voss ont montré que seul 3 PbO. PbSO₄. H₂O se forme pour une température de mélange

inférieure à 80 °C et une teneur d'acide comprise entre 3 et 8 %. A l'équilibre les phases majeures qui constituent la masse non formée sont α PbO, β PbO et 3 PbO. PbSO₄. H₂O.

Après mélange, la masse est appliquée sur la grille puis soumise à l'opération dite de mûrissage ou "curing".

c) Empâtage 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.

I.2.3.3. Mûrissage des plaques

Le mûrissage ou curing est un procédé industriel qui consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24 h suivi d'un séchage pendant une autre période de 24 h.

Selon J.C Barnes et ses collaborateurs cette étape a pour buts:

- 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.

La qualité et la quantité de sulfates basiques ainsi obtenus sont largement dépendantes des conditions en température et en humidité relative lors du mûrissage. La température de curing en particulier, détermine la composition de la pâte. A température et humidité normales, la masse contient principalement du Pb, du 3 PbO. PbSO₄. H₂O et du PbO.PbSO₄. Pour des températures supérieures à 70 °C et sous atmosphère humide, le sulfate tétrabasique 4 PbO. PbSO₄ prédomine.

Des études faites par A. Sahari et L. Zerroual et J.S. Chen et L .F. Wang ont montré que le type de curing influe sur l'état de surface de l'électrode notamment sur sa porosité et affecte la capacité de la masse positive formée.

I.2.3.4. Formation des plaques

Les plaques mûries subissent l'opération dite de « formation » qui a pour but de transformer les pâtes en matières actives positives et négatives par électrolyse dans l'acide sulfurique de densité 1.05 g.cm⁻³. Les plaques sont soumises à un programme de charge qui varie selon le type de plaques.

Les réactions qui ont lieu au cours de la formation se résument comme suit :

- Dans les plaques positives le sulfate de plomb se transforme selon :



- La réaction de formation de Pb dans les plaques négatives est :



Actuellement l'obtention du bioxyde de plomb dans la masse active positive nécessite des réactions d'oxydation électrochimique de certains précurseurs produits chimiquement lors de la préparation de la pâte. Comme le volume molaire de PbO_2 est petit en comparaison avec celui des précurseurs, la formation électrochimique favorise l'augmentation de la porosité de la masse active.

Des études faites par D.Pavlov et V.Iliev et D. Pavlov *et al.* ont montré que la formation de la plaque positive a pour but de produire une masse à grande surface spécifique, riche en β PbO_2 . Le précurseur dans ce type de plaque est généralement le sulfate tribasique de plomb et quelquefois le sulfate tétrabasique de plomb. Si ce dernier est présent dans la masse en grande quantité, une immersion dans l'électrolyte avant formation est nécessaire pour minimiser la quantité de ce produit qui se transforme par la suite en sulfate tribasique hydraté $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Durant la formation, la concentration de l'électrolyte augmente jusqu'à atteindre une densité de 1.29 g.cm^{-3} . Ceci est dû à l'augmentation de la concentration en ions sulfates provenant de la décomposition des différents types de variétés de sulfate de plomb. La composition de la masse dépend de la densité d'acide, de la température et de la densité de courant de formation. Plusieurs études ont montré que la formation de PbO_2 commence à proximité de la grille et se propage à la surface de la masse, c'est-à-dire elle se fait de l'intérieur vers l'extérieur de la plaque, par contre une oxydation de la plaque dans une solution $0.7 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ a montré que la progression de la couche de PbO_2 se fait de l'extérieur vers l'intérieur de la plaque.

La surface spécifique de la masse positive varie généralement de 2 à $7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les techniques d'analyse thermogravimétrique et différentielle couplées avec la méthode de la diffraction des rayons-X ont permis d'identifier les phases intermédiaires obtenues au cours de la dégradation thermique de PbO_2 . Ainsi plusieurs résultats concernant les décompositions thermiques de PbO_2 α et β ont été publiés par plusieurs auteurs, l'étude de PbO_2 par R.M.N et par ATD, a révélé la présence dans la structure cristalline de deux types d'hydrogène liés. Le premier attribué à la présence d'eau, le second plus actif existe sous forme de groupements hydroxyles dans PbO_2 qui est non stœchiométrique [22].

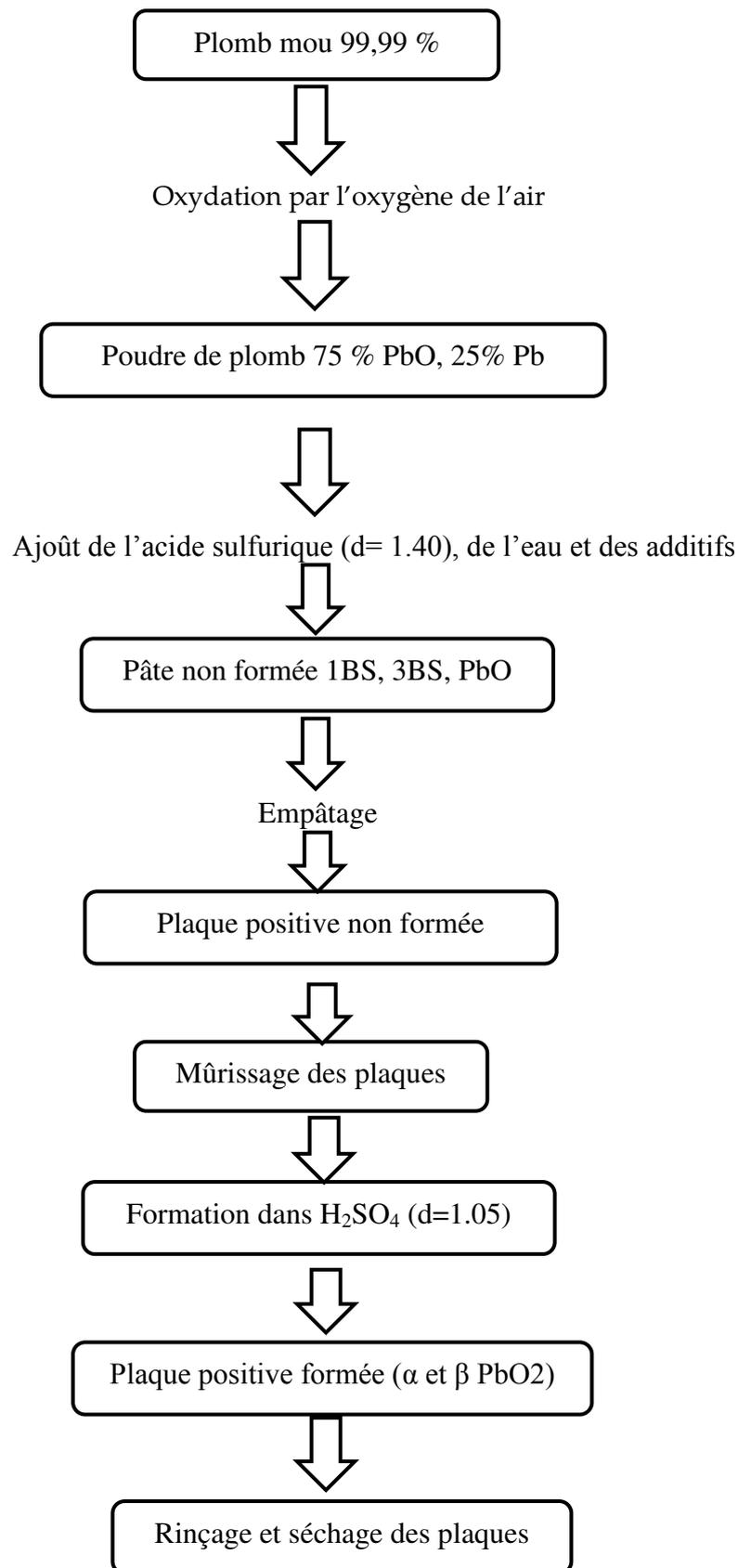


Figure I.6 : Schéma représentatif des étapes de fabrication de la plaque positive.

I.3. Le plomb et ses oxydes

I.3.1. Le plomb :

C'est le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre ; les minéraux les plus importants sont l'anglésite (PbSO_4) , la Cérusite (PbCO_3) , la Cotonite (PbCl_2) , la Crocoite (PbCrO_4) , la Galène (PbS) , la Litharge PbO , le Minium Pb_3O_4 , la Penfield $\text{PbCl}_2(\text{OH})$, la pyromorfite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, la Raspite PbWO_4 , et la Vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ [23] .

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVA) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939 \text{ \AA}$). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à $327.46 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition avoisine les $1726.39 \text{ }^\circ\text{C}$, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptible de prendre les valences +2, +3 et +4 [24].

I.3.2. Les métaplobmates (Pb_2O_3)

Pb_2O_3 de couleur rouge orangée ou poudre noire se décomposent à 360°C environ pour former le minium (Pb_3O_4).

I.3.3. L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4)

Il est commercialisé sous le nom de minium en Europe. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb_3O_4 se décompose à 500°C et fond à 830°C .

I.3.4. Le monoxyde de plomb

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il est dimorphe, car il subit à 488.5°C une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature internationale, on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [25]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5°C . Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta \text{ PbO} \rightarrow \alpha \text{ PbO}$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [26].

La variété α a une structure en feuilles de PbO superposées chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

Les structures sont représentées sur les figures (I.7) et (I.8).

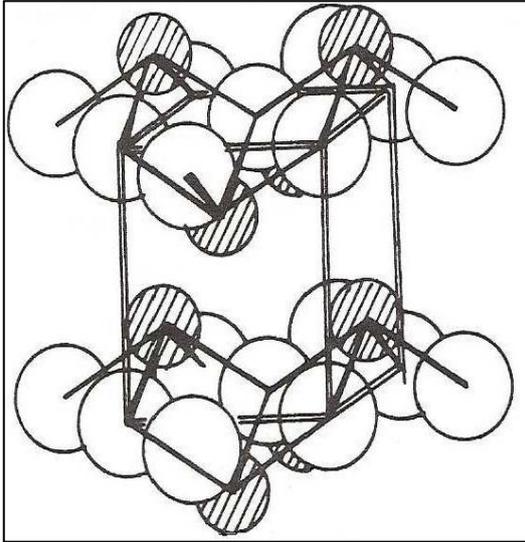


Figure I.7 : Structure tétragonale de α PbO.

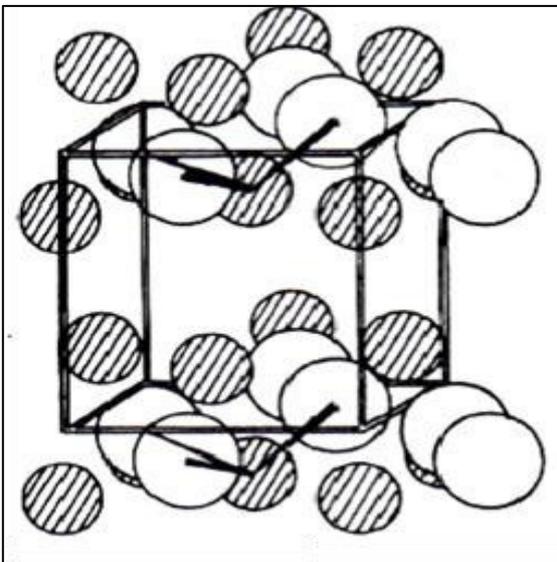
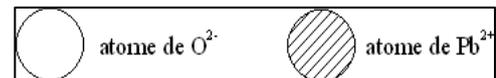


Figure I.8: Structure orthorhombique de β PbO.

I.3.5. Le bioxyde de plomb PbO₂

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est +4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou α PbO₂ la deuxième est quadratique ou β PbO₂, il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique.

Le bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type-n [27], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [28] a montré que la concentration des porteurs de charges pour α PbO₂ est plus grande que celle pour β PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β . Palmer [25] a mesuré la résistivité de β PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Thomas [29] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose dès 400°C sous pression d'oxygène d'une atmosphère en minium Pb₃O₄, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [24].

La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxydes dans les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive [30]. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α / β PbO₂ existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α PbO₂, est un bon conducteur électronique et que β PbO₂ l'est beaucoup moins, par contre il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase α .

Les deux variétés α et β du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de α PbO₂ sont plus grande par rapport à ceux de β PbO₂, par contre la surface de β PbO₂ est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α [31].

La durée de vie d'un accumulateur est essentiellement liée à la qualité de l'électrode positive. De nombreuses recherches ont montré qu'elle diminue graduellement avec le nombre de cycle charge-décharge et aussi avec la profondeur de décharge dans chaque cycle, cette diminution de capacité est liée :

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

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb présentes dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par les méthodes de diffraction R-X [32] ou diffraction des neutrons [33-35].

a) Structure de αPbO_2 :

La forme αPbO_2 a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [36] puis identifiée par Zaslavskii *et al.* [37], dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active, à des pH faiblement acide, c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque.

Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO_2 par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O^{2-} (voir figure I.9). Weiss [38] a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a, b, c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

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

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

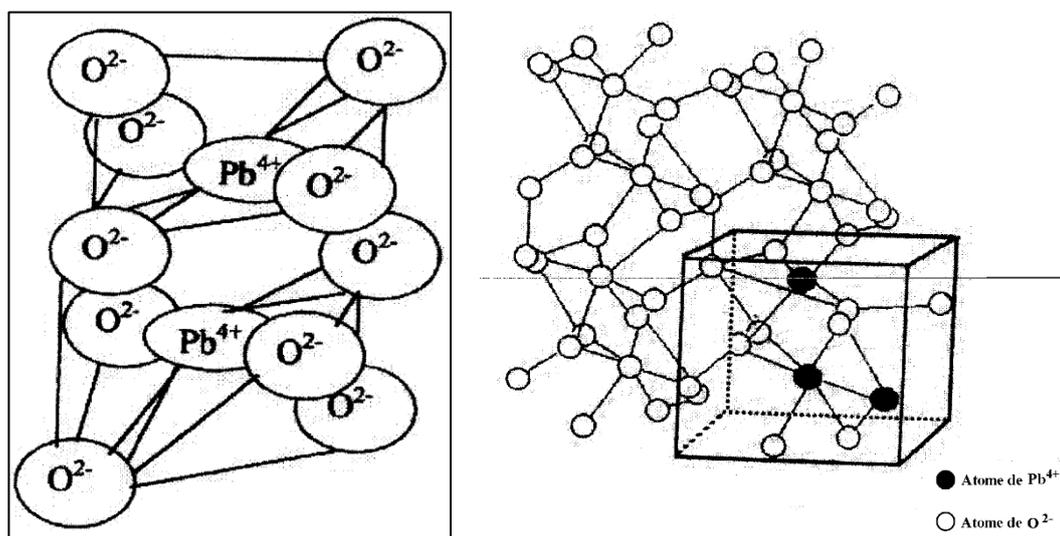


Figure I.9 : Schéma représentatif de la structure de αPbO_2 .

Les mécanismes de formation de αPbO_2 dans la plaque positive ont été le sujet de plusieurs recherches. Le premier mécanisme d'après Pavlov [39, 40] montre que αPbO_2 est obtenu par

une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté. Le deuxième mécanisme d'après Pierson et Zerroual et Guitton [41, 42] α PbO_2 est le résultat d'une réaction électrochimique du Plomb (II), cette réaction a lieu à l'intérieur des pores dans les zones basiques.

a) Structure de βPbO_2 :

La variété βPbO_2 cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (voir figure I.10). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [43] attribuent aux paramètres a et c définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes :

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

Chaque ion $\text{Pb}(\text{IV}^+)$ est au centre d'un octaèdre presque régulier formé de six ions O^{2-} . Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.16 \AA .

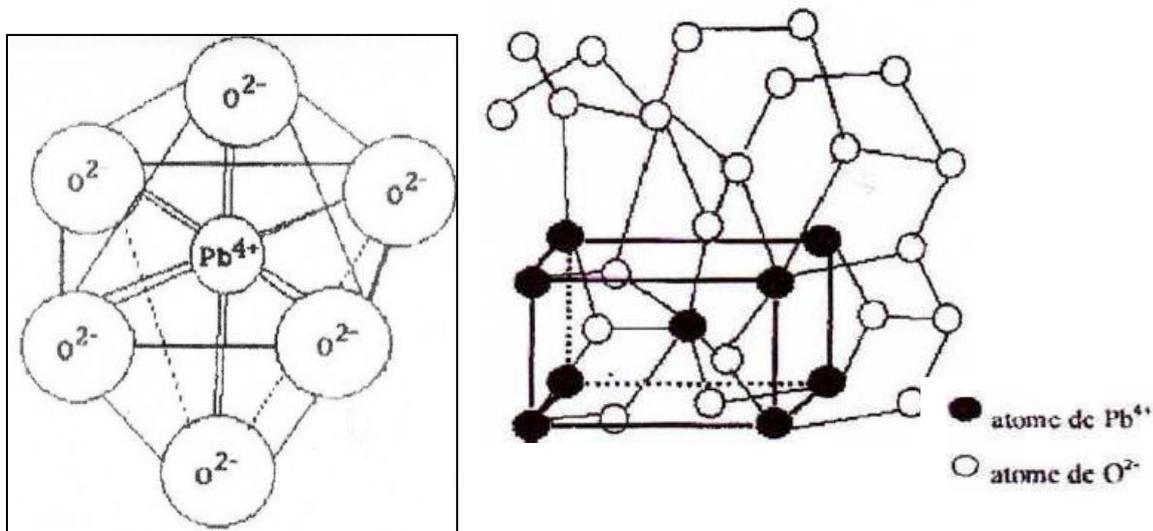


Figure I.10 : Schéma représentatif de la structure de βPbO_2 .

Une description détaillée de la texture de la matière active positive est proposée par Pavlov et Dimitrov [44, 45] est présentée sur la figure I.11.

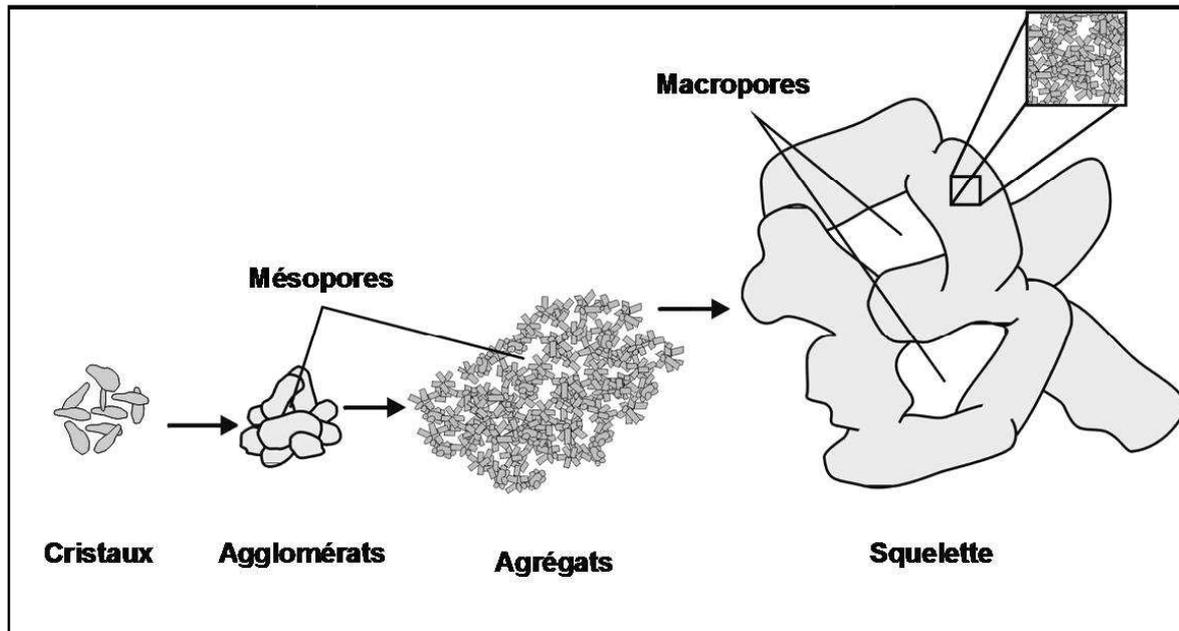


Figure I.11 : Schéma de la texture de la matière active positive.

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de PbO_2 , qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [46].

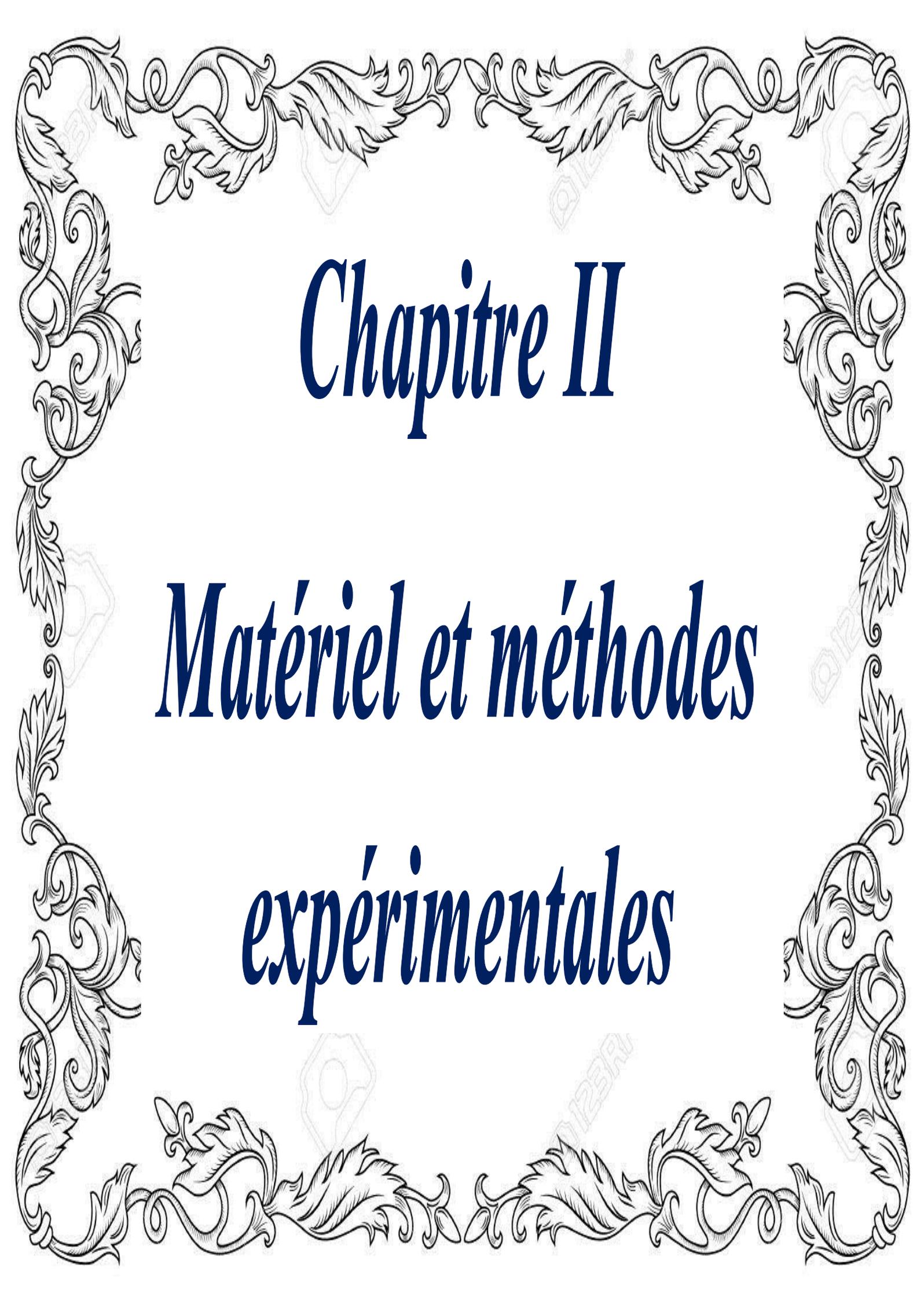
La figure I.11 souligne également l'existence de deux niveaux de texture de la matière active :

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

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

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

- La microporosité, principalement composée de mésopores, constitue la majeure partie de la surface active ou spécifique de la matière, c'est-à-dire la surface sur laquelle ont lieu les réactions électrochimiques [46].
- La macroporosité constitue le volume poreux qui assure le flux d'espèces entre le volume d'électrolyte, généralement dans le séparateur, et l'intérieur des plaques, c'est -à-dire la conductivité ionique. C'est à ce niveau que se déroulent les processus de transport des ions et la formation des cristaux de PbSO_4 .
- Le squelette d'agrégats assure quant à lui la tenue mécanique de la matière active et la conductivité électronique [45,46].

A decorative border of black and white line art surrounds the text. It features intricate floral and scrollwork patterns, including leaves, vines, and stylized flowers, arranged in a rectangular frame.

Chapitre II

Matériel et méthodes expérimentales

II.1. Etude expérimentale

Notre étude porte sur des plaques que nous avons fabriquées au laboratoire de chimie des matériaux du département des sciences. Des grilles en alliage plomb antimoine et de l'oxyde de plomb nous ont été ramenés de l'usine des batteries de l'ENPEC de Sétif (Unité accumulateurs de Sétif ENPEC) (*).

Nous avons commencé par préparer pâte en mélangeant une quantité bien définie de poudre de plomb avec l'eau puis avec de l'acide sulfurique de différentes densités. Le protocole de préparation est illustré par la figure II.1.

La préparation des sulfates basiques de plomb à partir d'oxyde pur et leur oxydation en milieu sulfurique a été l'objet de plusieurs publications [47-60]. Ces sulfates présentent des caractéristiques physico-chimiques qui dépendent du mode de préparation, de la température, de la variété d'oxyde utilisée, et du pH du milieu.

II.1.1. Préparation des plaques non formées

Les échantillons de la pâte non formées ont été préparée premièrement par la préparation de la pâte en mélangeant une quantité bien définie de l'oxyde de plomb avec l'eau puis avec de l'acide sulfurique de différentes densités puis en passe à l'étape de l'Empâtage c'est l'étape qui consiste à appliquer les pâtes sur les grilles et finalement l'étape de mûrissage c'est le séchage dans l'étude avec la présence de l'humidité. Le protocole de préparation est illustré par la figure II.2.

Les échantillons ont été caractérisés par la technique de diffraction aux rayons-X, l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG) et l'analyse chimique. Les teneurs en Pb, PbO et PbSO₄ ont été déterminées par analyse chimique.

II.1.1.1. Préparation de la pâte

Les étapes de préparation de la pâte sont illustrées par la figure ci-dessous

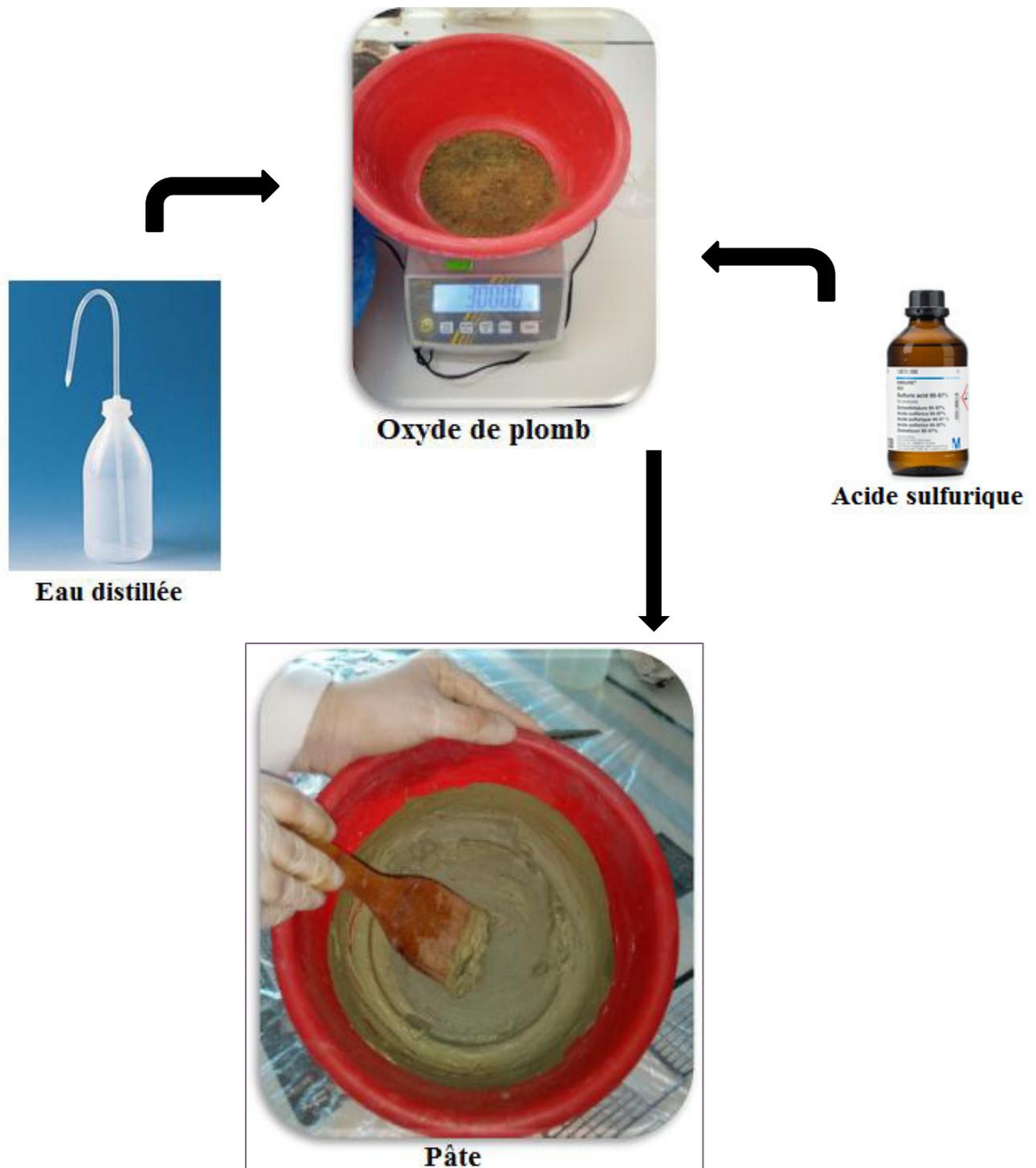


Figure II.1 : Etapes de préparation de la pâte

II.1.1.2. Préparation des plaques non formées

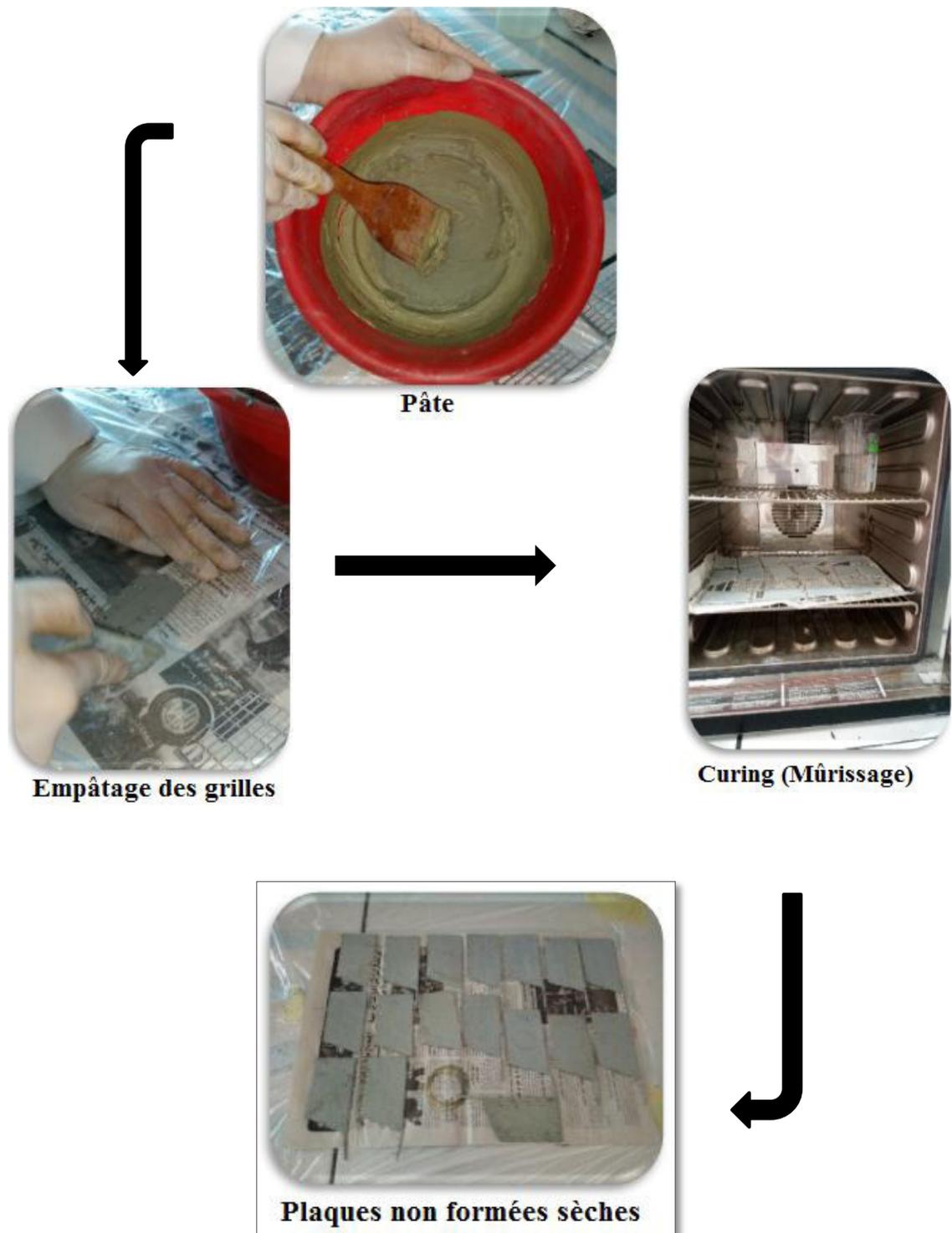


Figure II.2 : Etapes de préparation des plaques non formées

II.1.2. Préparation des plaques formées

Pour étudier l'influence de la densité d'acide et du temps d'immersion, on a procédé à l'immersion des plaques non formées séparément dans deux solutions différentes durant des périodes variant de 0.25 à 24 h, puis on a effectué leurs formations par électrolyse dans l'acide sulfurique de densité 1.05 g.cm^{-3} à température ambiante. Les différentes électrolyses ont été réalisées selon le programme de charge décrit dans le tableau II-1.

Tableau II.1 : Programme de charge des plaques.

Durée (h)	4	10	3	7
Intensité (A)*	1.25	1.6	1	0.75

(*) L'intensité de courant correspond au nombre d'ampères qui traversent une plaque

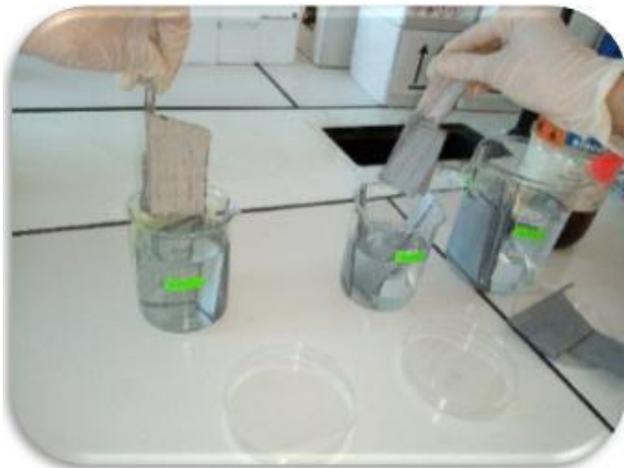
Des grilles à base de plomb (3,5% Sb) ont été utilisées comme contre électrodes. Après formation les plaques sont lavées abondamment à l'eau pour éliminer tout excès d'acide puis séchées à 60°C pendant une nuit. La masse électro active récupérée des plaques est broyée puis tamisée à l'aide d'un tamis ayant un diamètre de $53 \mu\text{m}$. Le protocole de préparation des plaques formées est illustré par la figure II.3.

La cellule de formation des plaques est illustrée par la figure II.4.

L'évolution de la composition de la masse formée avec la densité d'acide a été suivie par diffraction R-X.

Les teneurs en PbO_2 et PbSO_4 dans les plaques formées ont été déterminées par analyse chimique.

II.1.2.1. Préparation des plaques formées



Immersion dans l'acide sulfurique



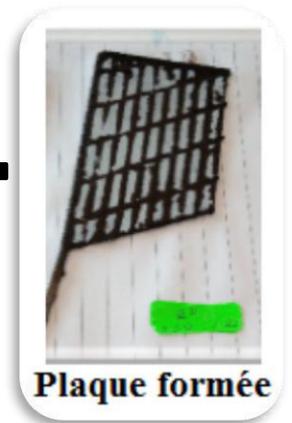
Formation des plaques



Séchage, broyage et tamisage



Lavage des plaques



Plaque formée



Poudre de bioxyde de plomb

Figure II.3 : Etapes de préparation des plaques formées

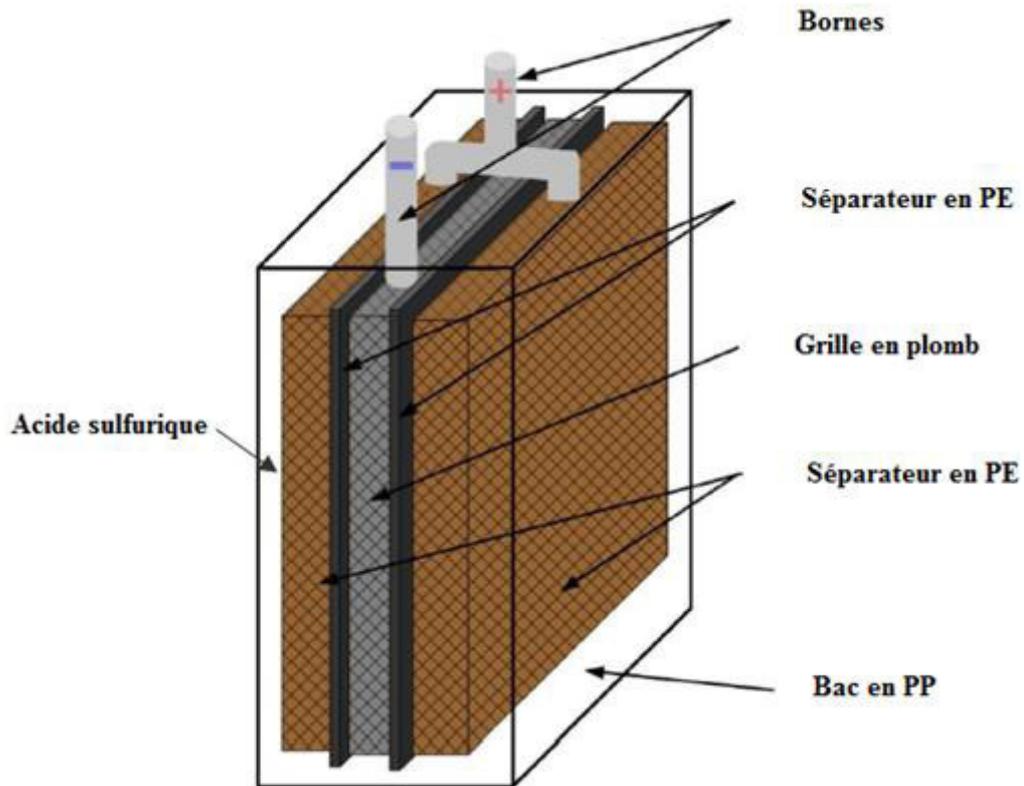


Figure II.4 : Schéma de la cellule électrochimique (formation des plaques).

II.2. Techniques d'analyse physico-chimiques utilisées

Pour l'étude physico-chimique de nos différents échantillons nous avons utilisé les techniques suivantes :

II.2.1. Méthodes d'analyse chimique de la pâte formée et non formée

II.2.1.1. Plaques non formés

A- Détermination du plomb métallique dans les plaques non formées.

- Réactifs :

1. Acétate d'ammonium saturé
2. Hydrazine concentré

-Principe :

Les Oxydes de plomb seront réduits par l'acétate d'ammonium et l'hydrazine et le plomb métallique floclera sera séché et pesé.

B- Détermination des sulfates de plomb dans la masse active non formée.**-Réactifs :**

1. Peroxyde de sodium (Na_2O_2)
2. Acide chlorhydrique (1 : 10)
3. acide chlorhydrique 1,19 à 37 %
4. méthylorange 0,1 %
5. chlorure de baryum à 5 %

-Principe :

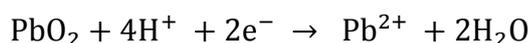
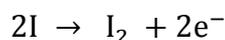
Les sulfates de plomb seront dissouts par fusion alcaline, précipités et titrés.

II.2.1.2. Plaques formés**A-Détermination du PbO_2 dans les plaques formées positives****-Réactifs :**

1. Iodure de potassium KI.
2. Acide Acétique
3. Acétate de sodium.
4. Emplois d'amidon 5%
5. Thiosulfate de Sodium 0,1 N

-Principe :

L'iodure de potassium réduit le PbO_2 en Pb^{2+} et l'Iode libéré est titré en retour par le thiosulfate de sodium 0,1N.

**B- Détermination des sulfates dans la masse active positive par photométrie.****-Réactifs:**

1. E.D.T.A (Titriplexe III) 10%
2. Acide Acétique concentré
3. Acétate de baryum 0,1 N

-Principe :

Les sulfates de plomb sont dissous et précipités sous formes de BaSO₄, puis Photomètres

C- Détermination des sulfates de plomb par gravimétrie.**-Réactifs :**

1. EDTA (Titriplexe III) 10 %
2. Acide Acétique concentré
3. Acétate de Baryum 0,1 N

-Principe :

Les sulfates de plomb seront dissous dans EDTA, précipités sous forme de BaSO₄ et Déterminés par gravimétrie.

II.2.2. Méthodes d'analyse thermique**a/Analyse thermogravimétrique :**

C'est une méthode qui permet de mesurer les grandeurs caractéristiques d'une propriété physique d'un échantillon en fonction de la température [61]. Elle consiste à enregistrer les variations de masse d'une substance ou leurs dérivées (DTG) en fonction du temps ou de la température. Elle permet de déterminer la stabilité thermique des composés, connaître l'état de l'hydratation des matériaux, d'isoler les phases intermédiaires qui apparaissent pendant le traitement thermique d'un corps et de déceler la présence éventuelle d'impuretés.

b/ Analyse thermogravimétrique différentielle :

Elle consiste à enregistrer la différence de température ou sa dérivée en fonction de la température qui existe entre un échantillon et une substance témoin placée dans les mêmes conditions expérimentales, les courbes relatives à cette technique sont sous formes de pics endothermiques ou exothermiques.

C'est un appareil de marque SETARAM TGDTA92. Les échantillons ont été placés dans de petits creusets en platine avec l'alumine (Al₂O₃) comme référence. Les expériences ont été effectuées entre 30 et 50 °C, avec une vitesse de 10°C/min



Figure III.5: (a) appareil thermogravimétrique

II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale "ex-situ" des couches minces [62]. Dans le cas d'un objet diffusant périodiquement on observe une diffusion intense dans des directions discrètes. Cette forme particulière de diffusion est appelée diffraction. Pour qu'il ait diffraction dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. En admettant que la partie irradiée contienne un très grand nombre de cristallites, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de plan (hkl) (Figure II.7) donnée sous une incidence θ , compatible avec une réflexion sélective d'ordre n . Ceci est exprimé par la condition de Bragg [62] :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)}$$

Où : λ est la longueur d'onde et n l'ordre de diffraction (n est un nombre entier).

On peut voir une illustration du montage de diffraction des rayons X à la figure II.6. Chaque composé organisé possède des valeurs de d_{hkl} et des intensités qui lui sont propres. On enregistre l'intensité de diffraction détectée en fonction de l'angle de Bragg, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme des rayons X (Figure II.7).

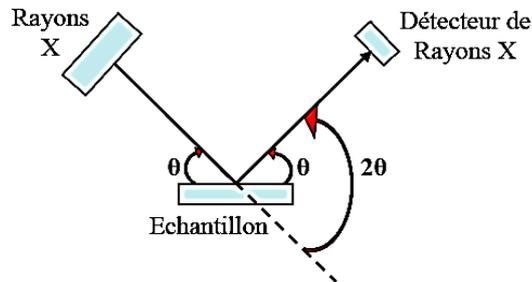


Figure II.6: Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X.

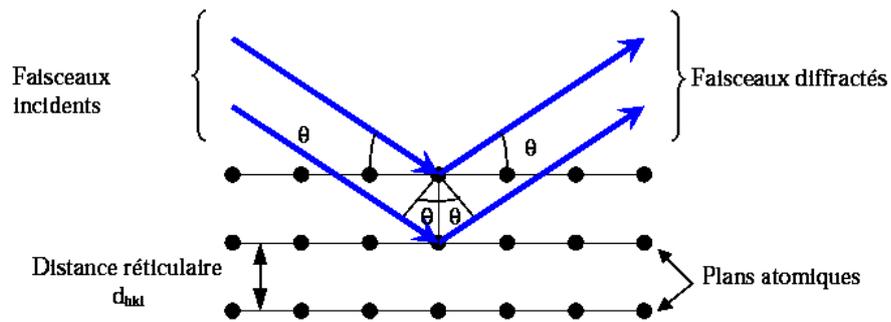
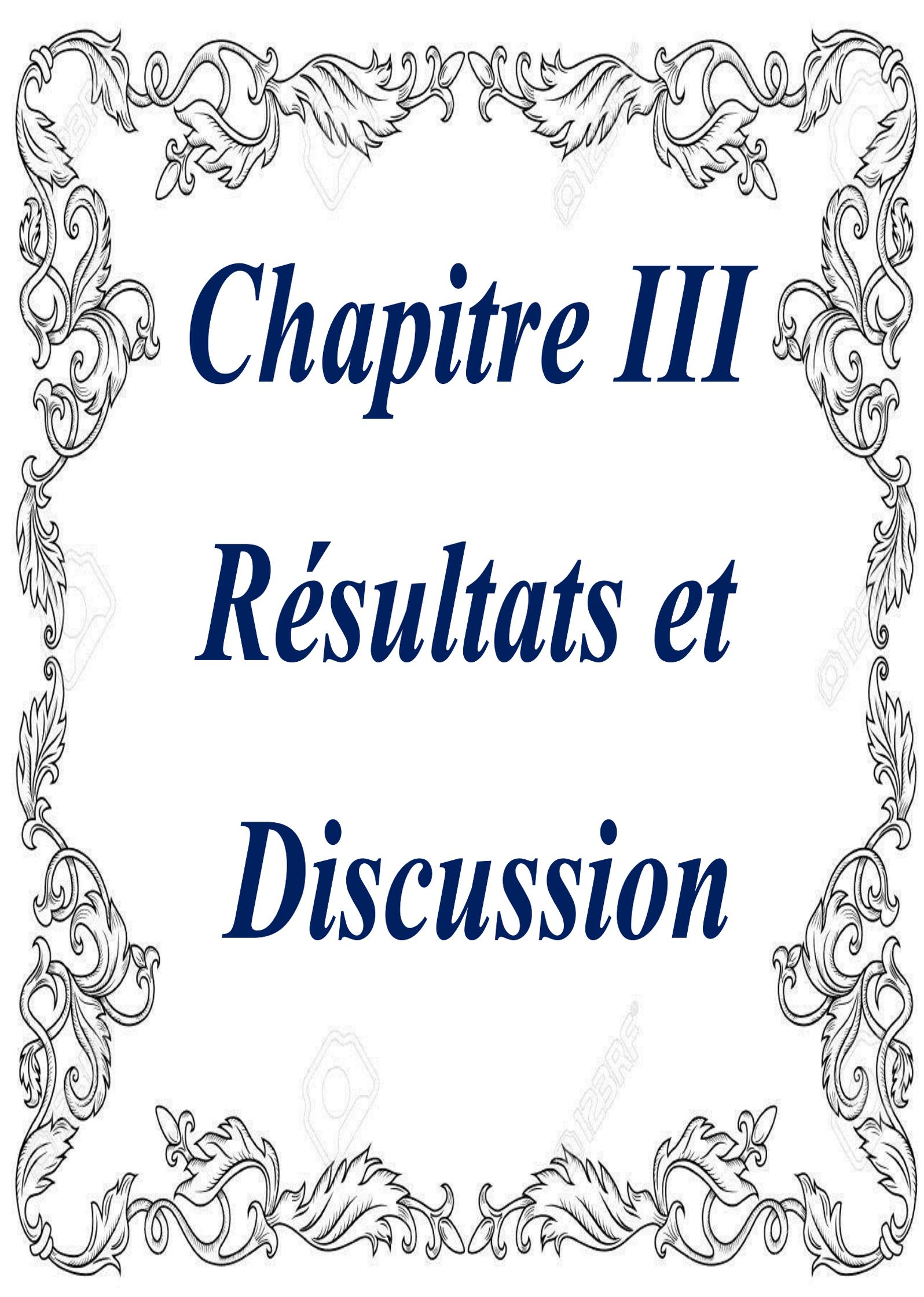


Figure II.7: Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl) [62].

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns, rendered in black and white, framing the central text.

Chapitre III

Résultats et

Discussion

Ce chapitre décrit les résultats obtenus par les différentes méthodes physico-chimiques de la pâtes préparées dans différentes conditions (avec des densités d'acide différentes) Les plaques ainsi fabriquées sont analysées et puis immergées dans différentes solution d'acide pendant des temps variables entre 0.25 h et 24 h Les plaques sont ensuite oxydées électrochimiques selon un programme bien défini . Après lavage séchage et broyage les poudre de bioxyde de plomb sont analysées par différentes méthodes, analyses chimiques, diffraction RX et analyse thermogravimétrique.

III.1 Analyses chimiques

III.1.1. Plaques non formées

A- Effet de la densité d'acide sur la composition de la pâte

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur des échantillons de poudre de pate non formée sont représentés dans les tableaux qui suivent :

On peut noter que la densité d'acide influe directement sur la teneur en sulfate et en oxyde de plomb. La teneur en oxyde diminue et la teneur en sulfate de plomb augmente.

Tableau III.1 : Evolution des teneurs en Pb, PbO et en PbSO₄ des pates préparées avec H₂SO₄ de différentes densités (1.30, 1.40 et 1.50)

Résultats des analyses des plaques non formées.

Echantillon	% Pb	% PbO	% PbSO ₄
Acide 1,30	2.6	80.3	17.1
Acide 1,40	2.3	78.9	18.8
Acide 1,50	2.3	77.2	20.5

On constate que quelque soit la densité d'acide sulfurique, la teneur en plomb libre reste constante. La teneur totale en PbO diminue et la teneur en PbSO₄ augment lorsque le temps d'immersion augmente. Lorsque les plaques sont immergées dans H₂SO₄ de densité 1.20.

A titre d'exemple, les teneurs en PbSO₄ total sont 45 et 70 % respectivement après 15 h d'immersion dans H₂SO₄ 1.05 et 1.20

On constate que la sulfatation est accentuée lorsque les plaques sont immergées dans H_2SO_4 de densité 1.20.

B- Effet du temps d'immersion sur la composition de la pâte

L'effet du temps d'immersion sur l'évolution de la composition chimique des plaques non formées est représenté dans les tableaux qui suivent :

Tableaux III.2 : Evolution des teneurs en Pb, PbO et en $PbSO_4$ des pâtes préparées avec H_2SO_4 de différentes densités (1.30, 1.40 et 1.50) et immergées dans l'acide sulfurique de densité 1.05 et 1.20 pendant des temps de 0.25 h, 2h et 24 h

a) Immersion dans H_2SO_4 de densité 1.05

Temps d'immersion	% PbO	% $PbSO_4$
0.25	37.8	65.5
2	34.4	63.6
24	20.5	77.4

b) Immersion dans H_2SO_4 de densité 1.20

Temps d'immersion	% PbO	% $PbSO_4$
0.25	32.3	67.7
2	30.1	67.9
24	18.5	79.9

III.1.2. Plaques formées

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur des échantillons de poudre de bioxyde de plomb formée sont représentés dans les tableaux qui suivent :

Tableau III.3 : Evolution des teneurs en PbSO_4 et PbO_2 en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05 pâte préparée avec l'acide sulfurique de densité 1.30

Temps d'immersion (h)	PbSO_4 (%)	PbO_2 (%)
0.25	7.62	92.38
2	8.24	91.76
24	9.74	90.26

Tableau III.4 : Evolution des teneurs en PbSO_4 et PbO_2 en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05, pâte préparée avec l'acide sulfurique de densité 1.40

Temps d'immersion (h)	PbSO_4 (%)	PbO_2 (%)
0.25	8.34	91.66
2	10.78	89.22
24	11.65	88.35

Tableau III.5 : Evolution des teneurs en PbSO_4 et PbO_2 en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05, pâte préparée avec l'acide sulfurique de densité 1.50

Temps d'immersion (h)	PbSO_4 (%)	PbO_2 (%)
0.25	15.15	84.85
2	16.51	83.49
24	17.56	82.44

Tableau III.6 : Evolution des teneurs en PbSO_4 et PbO_2 pour les plaques calcinées pendant 5h à 450 °C et formées dans l'acide sulfurique de densité 1.05

Temps d'immersion (h)	PbSO_4 (%)	PbO_2 (%)
0.25	11.33	88.67

Tableau III.7 : Evolution des teneurs en H_2SO_4 et PbO_2 en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05

Temps d'immersion (h)	$PbSO_4$ (%)	PbO_2 (%)
0.25	8.32	91.68
2	9.25	90.75
24	10.52	89.48

Les résultats des plaques formées qui ont été préalablement immergées pendant des temps variant de 0.25 à 24 h ont été analysés chimiquement, les résultats sont regroupés dans les tableaux dans H_2SO_4 de densité 1.05 et 1.20

On peut noter que la densité d'acide influe directement sur la teneur en sulfate qui augmente avec l'augmentation de la densité d'acide.

L'acide étant concentré donc la concentration de l'acide, ceci est normale car la réaction devient rapide et l'attaque est intense.

A partir de ces résultats, on constate que lorsque l'électrolyte est concentré en H_2SO_4 et si le temps de séjour des plaques dans l'électrolyte est long, la sulfatation des plaques non formées est importante et par conséquent l'oxydation de ces plaques est difficile car le sulfate de plomb présente une mauvaise conductivité électrique. A titre d'exemple, les teneurs en $PbSO_4$ total est de 7.8 et 14.2 % dans les pâtes formées immergées précédemment pendant 24 h respectivement dans H_2SO_4 de densité 1.05 et 1.20

III.2. diffraction des rayons X (DRX)

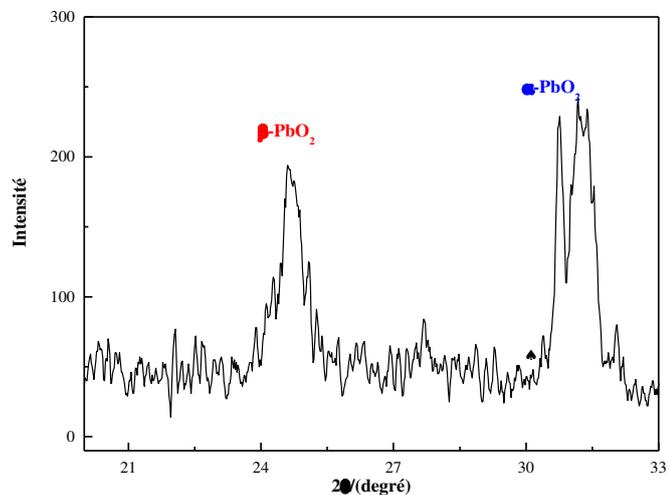


Figure III.1 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques immergées dans H₂SO₄ 1.05 pendant 15min

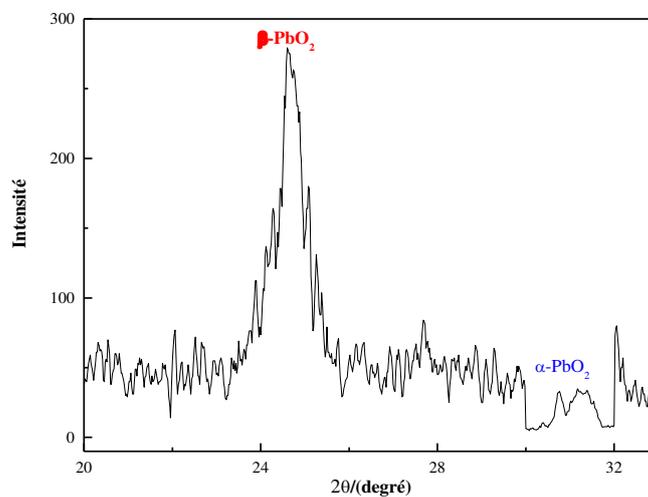


Figure III.2 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques calcinées à 450 °C pendant 5 h, immergées dans H₂SO₄ 1.05 pendant 15 min

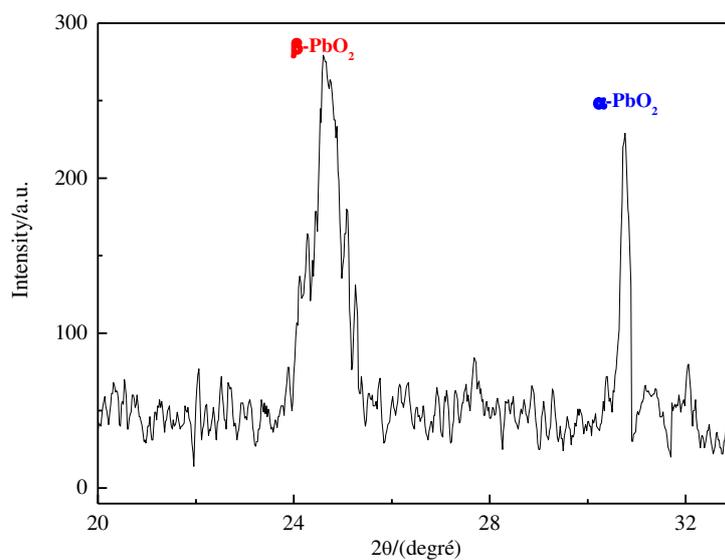


Figure III.3 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques
Immergées pendant 24 h dans H₂SO₄ 1.05

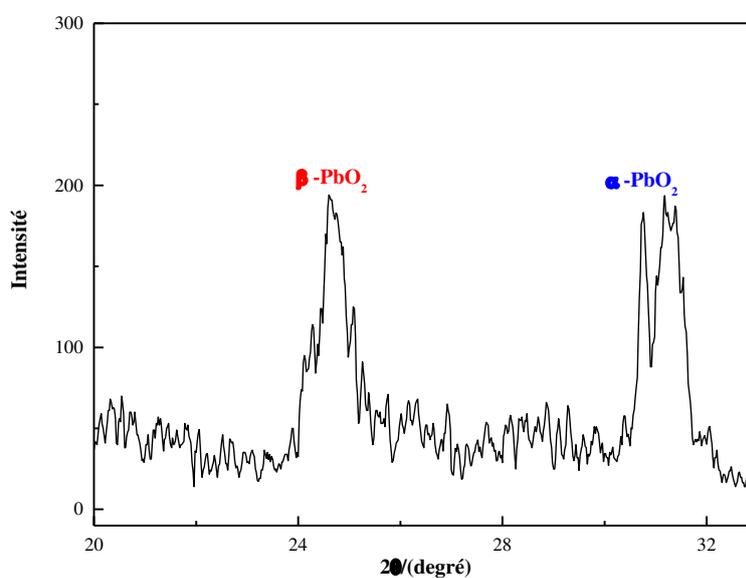


Figure III.4 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques
Immergées pendant 15 min dans H₂SO₄ 1.05

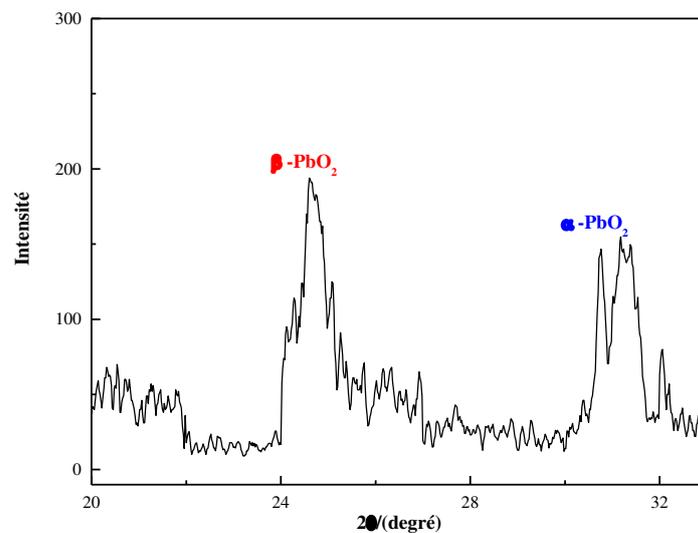


Figure III.5 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 2 h dans H₂SO₄ 1.05

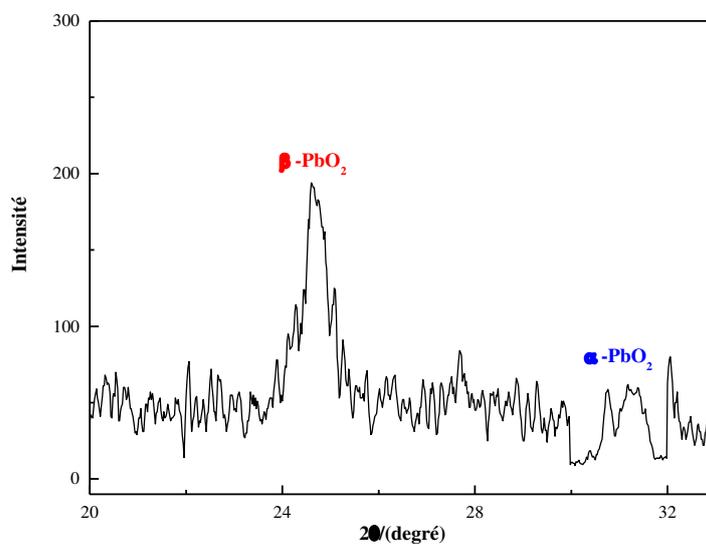


Figure III.6 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 24 h dans H₂SO₄ 1.05

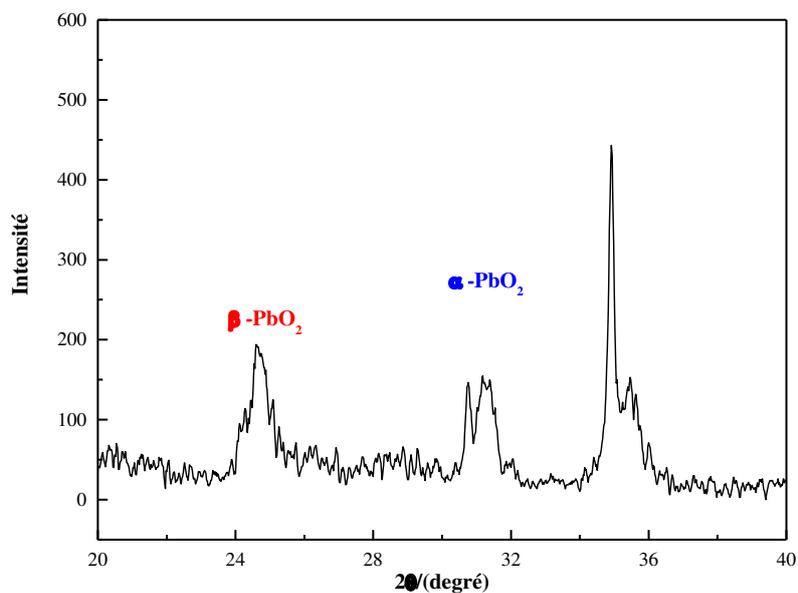


Figure III.7 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 15 min dans H₂SO₄ 1.05

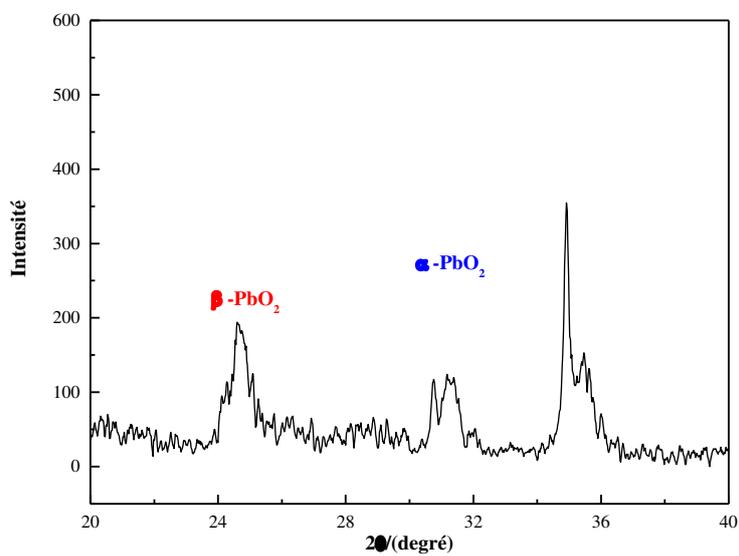


Figure III.8 : Spectres de diffraction R-X de PbO₂ obtenu par oxydation des plaques Immergées pendant 2 h dans H₂SO₄ 1.05

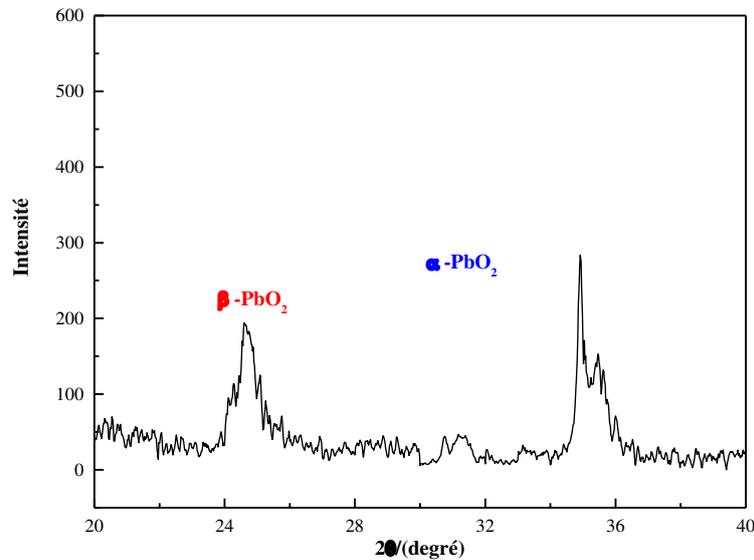


Figure III.9 : Spectres de diffraction R-X de PbO_2 obtenu par oxydation des plaques immergées pendant 24 h dans H_2SO_4 1.05

Les figures III.1 – III.9 représentent les spectres de diffraction RX des plaques formées dans H_2SO_4 de densité 1.05 après immersion durant des périodes variant de 0.25 et 24 h.

Sur les figures, on constate que la teneur en αPbO_2 diminue progressivement lorsque le temps d'immersion dans H_2SO_4 augmente.

Cette diminution est accentuée lorsque les plaques subissent une immersion dans H_2SO_4 de densité 1.20.

A titre d'exemple, les teneurs en αPbO_2 atteignent 8 % et 0 % pour les plaques immergées.

Les résultats montrent que ces échantillons sont constitués d'un mélange d'alpha et βPbO_2

Sur les figures, on constate que les teneurs en αPbO_2 diminuent progressivement lorsque le temps d'immersion augmente.

Cette diminution est accentuée lorsque les plaques subissent une immersion dans H_2SO_4 de densité 1.20.

A titre d'exemple, les teneurs en αPbO_2 atteignent 6 % et 0 % pour les plaques immergées respectivement dans H_2SO_4 de densité 1.05 et 1.20

III.3. Analyse thermogravimétrique

La courbe ATG relative à l'échantillon de pâte non formée est représentée sur la figure III.10.

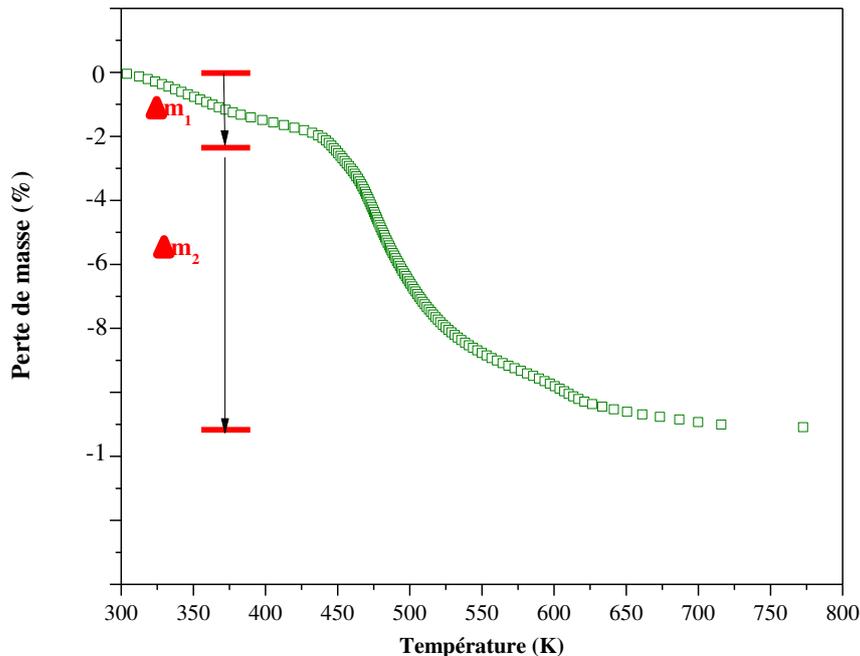


Figure III.10 : Courbe ATG relative à l'échantillon calciné à 400 °C pendant 5 h

Dans la plage de température entre 170 et 380 °C, on enregistre une perte de masse de 0,93%, cette perte de masse est due au départ de l'eau de structure de la pâte non formée présente dans les cristaux de sulfate tribasique de plomb.

Ce pourcentage correspond à la masse d'une molécule d'eau de structure de la phase de sulfate tribasique de plomb hydraté.

III.4. Conclusion

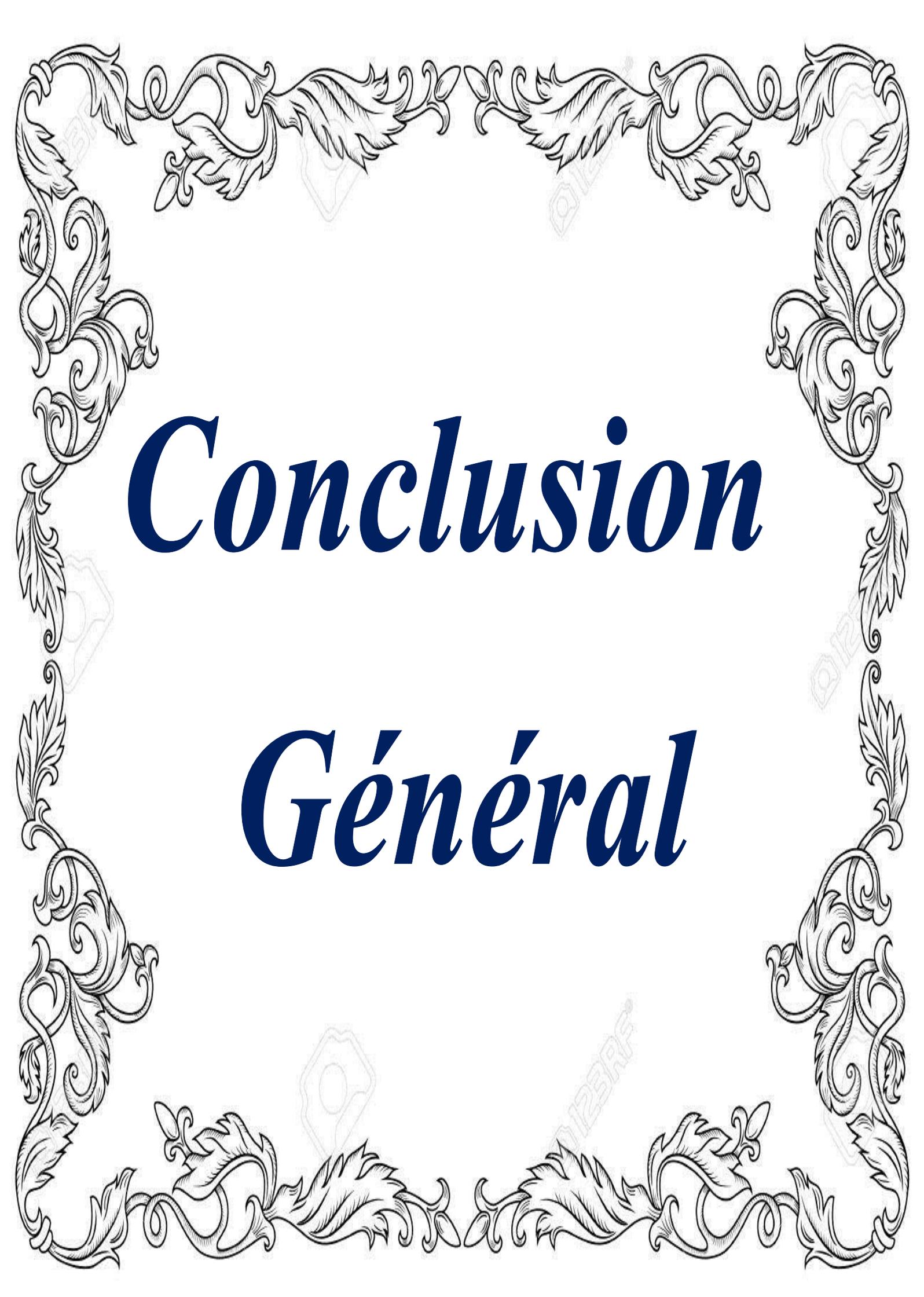
L'étude de l'effet de la densité d'acide pour la préparation de la pâte non formée ainsi que du temps d'immersion avant formation et de la densité d'acide sulfurique sur la composition de la pâte non formée montre que :

- La densité d'acide qui convient le mieux pour la préparation de la pâte non formée est 1.40

- Le temps de séjour des plaques avant formation dans l'électrolyte, conduit par action de H_2SO_4 à la formation progressive du sulfate tribasique de plomb hydraté et sulfate de plomb
- Le départ de l'eau de cette phase hydratée dans les plaques non formées, a une relation directe avec la diminution de la teneur en αPbO_2 dans les plaques formées Cette diminution est d'autant plus importante lorsque le temps de séjour des plaques dans l'électrolyte est long et lorsque la densité d'acide est élevée

Ces résultats confirment plus l'hypothèse de dire que αPbO_2 provient de l'oxydation du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Pour obtenir une pâte positive formée riche en αPbO_2 , il faut que le temps d'immersion dans l'électrolyte soit le plus court possible, et il faut travailler à base de densité d'acide sulfurique afin d'éviter la transformation du précurseur de la phase αPbO_2 qui à notre avis est le sulfate tribasique de plomb hydraté.

A decorative border of intricate black and white line art surrounds the text. The border features symmetrical floral and scrollwork patterns, with larger, more complex designs at the corners and simpler, repeating motifs along the top and bottom edges.

Conclusion

Général

Conclusion générale

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude du rôle de quelques paramètres dans la qualité des accumulateurs au plomb. Pour cela nous avons fabriqué des plaques positives à partir de matières premières comme l'oxyde de plomb, des grilles en alliage plomb antimoine, de l'eau distillée et de l'acide sulfurique.

Les plaques ainsi fabriquées sont analysées et puis immergées dans différentes solutions d'acide pendant des temps variables entre 0.25 h et 24 h. Les plaques sont ensuite oxydées électrochimiques selon un programme bien défini. Après lavage, séchage et broyage, la poudre de bioxyde de plomb est analysée par différentes méthodes, analyses chimiques, diffraction RX et analyse thermogravimétrique.

On peut noter que la densité d'acide influe directement sur la teneur en sulfate et en oxyde de plomb. La teneur en oxyde diminue et la teneur en sulfate de plomb augmente.

On constate que quel que soit la densité d'acide sulfurique, la teneur en plomb libre reste constante. La teneur totale en PbO diminue et la teneur en PbSO₄ augmente lorsque le temps d'immersion augmente. Lorsque les plaques sont immergées dans H₂SO₄ de densité 1.20.

Les résultats des plaques formées qui ont été préalablement immergées pendant des temps variant de 0.25 à 24 h ont été analysés chimiquement, les résultats sont regroupés dans les tableaux dans H₂SO₄ de densité 1.05 et 1.20.

On peut noter que la densité d'acide influe directement sur la teneur en sulfate qui augmente avec l'augmentation de la densité d'acide.

L'acide étant concentré donc la concentration de l'acide, ceci est normale car la réaction devient rapide et l'attaque est intense.

A partir de ces résultats, on constate que lorsque l'électrolyte est concentré en H₂SO₄ et si le temps de séjour des plaques dans l'électrolyte est long, la sulfatation des plaques non formées est importante et par conséquent l'oxydation de ces plaques est difficile car le sulfate de plomb présente une mauvaise conductivité électrique. A titre d'exemple, les teneurs en PbSO₄ total est de 7,8 et 14.2 % dans les pâtes formées immergées précédemment pendant 24 h respectivement dans H₂SO₄ de densité 1.05 et 1.20.

Conclusion générale

Sur les figures, on constate que la teneur en α PbO_2 diminue progressivement lorsque le temps d'immersion dans H_2SO_4 augmente.

Cette diminution est accentuée lorsque les plaques subissent une immersion dans H_2SO_4 de densité 1.20.

A titre d'exemple, les teneurs en α PbO_2 atteignent 8 % et 0 % pour les plaques immergées r.

Les résultats montrent que ces échantillons sont constitués d'un mélange d'alpha et β PbO_2

Sur les figures, on constate que les teneurs en α PbO_2 diminue progressivement lorsque le temps d'immersion augment.

Cette diminution est accentuée lorsque les plaques subissent une immersion dans H_2SO_4 de densité 1.20.

A titre d'exemple, les teneurs en α PbO_2 atteignent 6 % et 0 % pour les plaques immergées respectivement dans H_2SO_4 de densité 1.05 et 1.20

Dans la plage de température entre 170 et 380 °C, on enregistre une perte de masse de 0,93 %, cette perte de masse est due au départ de l'eau de structure de la pâte non formée présente dans les cristaux de sulfate tribasique de plomb.

Ce pourcentage correspond à la masse d'une molécule d'eau de structure de la phase de sulfate tribasique de plomb hydraté.

Les résultats des plaques formées qui ont été préalablement immergées pendant des temps variant de 0.25 à 24 h ont été analysés chimiquement, les résultats sont regroupés dans les tableaux dans H_2SO_4 de densité 1.05 et 1.20.

On peut noter que la densité d'acide influe directement sur la teneur en sulfate qui augmente avec l'augmentation de la densité d'acide.

L'étude de l'effet de la densité d'acide pour la préparation de la pâte non formée ainsi que du temps d'immersion avant formation et de la densité d'acide sulfurique sur la composition de la pâte non formée montre que :

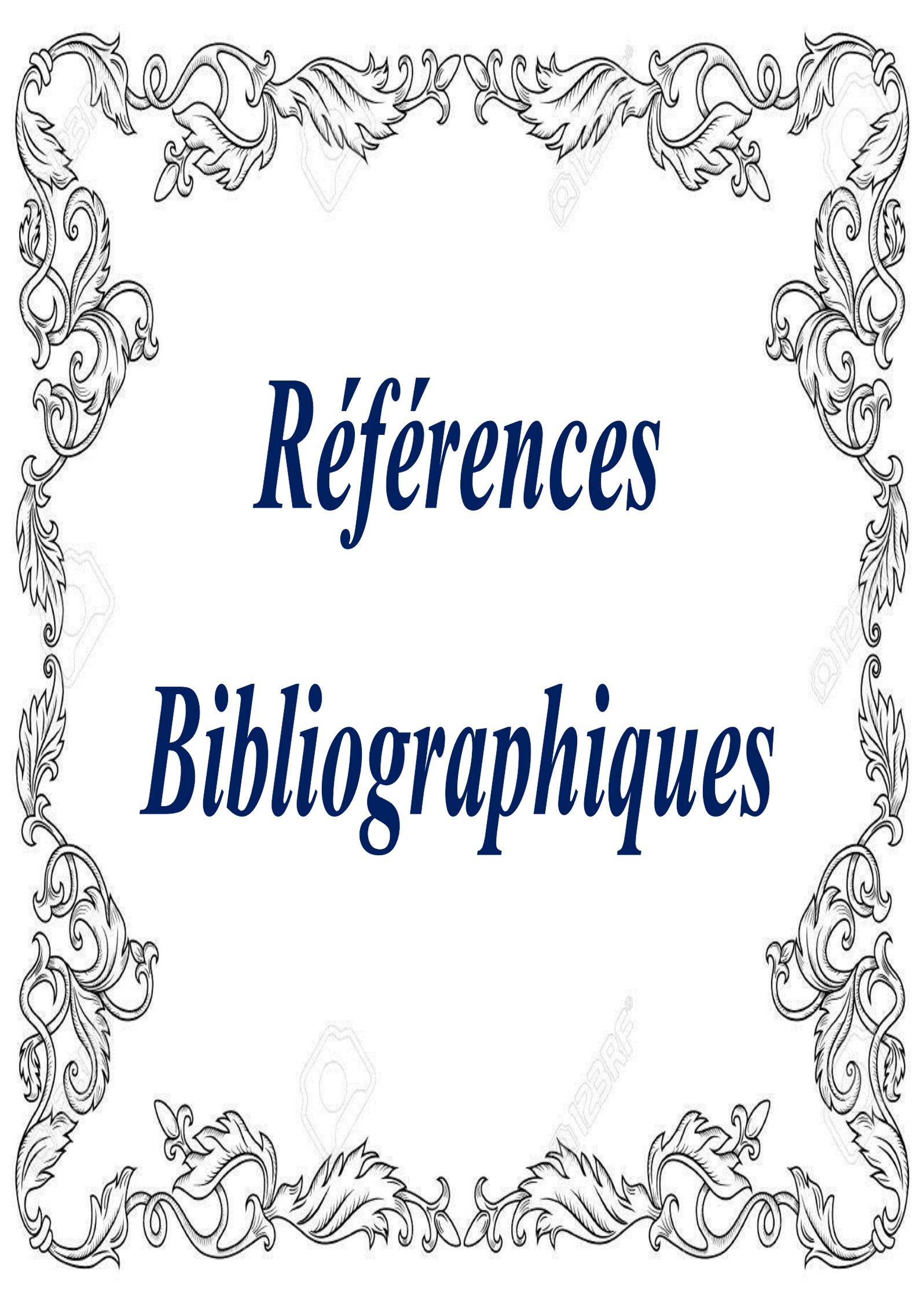
- La densité d'acide qui convient le mieux pour la préparation de la pâte non formée est 1.40
- Le temps de séjour des plaques avant formation dans l'électrolyte, conduit par action de H_2SO_4 à la formation progressive du sulfate tribasique de plomb hydraté et sulfate de plomb.

Conclusion générale

- Le départ de l'eau de cette phase hydratée dans les plaques non formées, a une relation directe avec la diminution de la teneur en α PbO_2 dans les plaques formées. Cette diminution est d'autant plus importante lorsque le temps de séjour des plaques dans l'électrolyte est long et lorsque la densité d'acide est élevée.

Ces résultats confirment de plus l'hypothèse de dire que α PbO_2 provient de l'oxydation du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Pour obtenir une pâte positive formée riche en α PbO_2 , il faut que le temps d'immersion dans l'électrolyte soit le plus court possible, et il faut travailler à base de densité d'acide sulfurique afin d'éviter la transformation du précurseur de la phase α PbO_2 qui à notre avis est le sulfate tribasique de plomb hydraté.

A decorative border of intricate black and white line art surrounds the text. It features symmetrical floral and scrollwork patterns, with larger, more complex designs at the corners and simpler, repeating motifs along the top and bottom edges.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. An Li. Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages : application aux véhicules électriques et hybrides. Energie électrique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français.
- [2]. C. Barchasz, "Développement d'accumulateurs lithium/soufre", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 25/10/2011.
- [3]. V. Pop, H. J. Bergveld, P. H. L. Notten and P. P. L. Regtien, "State-of-the-art of battery state-of-charge determination", Measurement Science and Technology, vol. 16, pp. 93-110, 2005.
- [4]. P. B. B. Hariprakash, S. K. Martha, S. A. Gaffoor, M. S. Hegde and A. K. Shuklaa,, "Ceria-Supported Platinum as Hydrogen-Oxygen Recombinant Catalyst for Sealed Lead-Acid Batteries", Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 4, pp. A23-A26, 2001.
- [5]. V. B. J. Notten PHL, "Nickel-metal hydride batteries: from concept to characteristics", Chem. Ind, vol. 14, pp.102-15, 2000.
- [6]. Jacques MarchildonR, ing. MSc. Détermination de l'état de charge et l'état de santé d'une batterie plomb acide par la méthode de deux impulsions. Comme exigence partielle de la maîtrise en génie électrique. Mémoire présenté à l'université du QUBEC à Trois-Rivières. Avril 2014, 14 p. disponible sur : <http://depot-e.uqtr.ca/7367/1/030673974.pdf> (consulté le 05.04.2018, 19:16)
- [7] P. Kurzweil, "Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery--The genesis of the first practical rechargeable battery", J. Power Sources, 2010, 195(14), p. 4424-4434.
- [8] P. Kurzweil, "Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery - The genesis of the first practical rechargeable battery", J. Power Sources, 2010, 195(10), p. 4424-4434.
- [9] G. Dillenseger, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours", thèse, Université de Montpellier, 2004, p. 195.
- [10] J.H. Gladstone, A. Tribe, Nature, 25 (1882) 221.
- [11] H.E. Haring, U.B Tomas, Trans. Electrochem. Soc., 68 (1935) 293.
- [12] H. Stoerz, Brevets Américains N° 2678340 (1953) et N° 2678341 (1954).
- [13] H. Bode, E. Voss, Z. Elektrochem, 60 (1956) 1053.
- [14] P. Ruetschi, B.D. Cahan, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [15] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans.Faraday. Soc., 50 (1954) 136.
- [16] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans.Faraday. Soc., 112 (1965) 1133.
- [17] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans.Faraday. Soc., 55 (1959) 331.

Références Bibliographiques

- [18] J.A. Duisman, W.F. Giauque, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 562.
- [19] ACHACHERA Abdelatif. Récupération et élaboration des alliages à base du Plomb de deuxième génération. Mémoire de magister, université Badji Mokhtar Annaba, 2011, 22 p.
- [20] Guillaume Dillenseger. Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours. Thèse de doctorat, université Montpellier II, 2004, 5 p.
- [21] CHRAA A. Etude des processus d'oxydo-réduction intervenant dans les plaques anodiques. Thèse de doctorat, Paris 6, 93P A 066532? 1993
- [22] Malika FOUZIA. Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de α -PbO₂. Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif, 2011, 6 p.
- [23] Hand Book of Inorganic Chemicals Pradyot Patnaik, Ph.D ISBN 0-07-049439-8.
- [24] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982), New york.
- [25] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA (1968) 254.
- [26] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [27]. W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1076.
- [28]. F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 (1962) 1563.
- [29] U.B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42.
- [30] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, 1ed., ELSEVIER, 2004.
- [31] P. Pascal, *Nouveau traité chimie de chimie minérale*, Tome VII, ed., Masson (1960) 618.
- [32] A. Bystrom, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, 20A, (1945) 11.
- [33] P. D'antonio, A. Santoro, *Acta Cryst.*, B 36, (1980) 2394.
- [34] R.J. Hill, *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 769.
- [35] A. Santoro, P. D'antonio, S.M. Colder, *J. Electrochem. Soc.*, 13 (1983) 1451.
- [36] Th. Katz, *Ann. Chimie*, 5 (1950) 5.
- [37] A. I. Zaslavskii, Yu. D.Kondrashov and S. S. Talkachev, *Rappor. Akad. Nauk S.R.*, 75 (1950) 559.
- [38] E. Weiss, "Luminescence of Pb²⁺ ions," *Phys. Star. Sol.*, 143 (1987) 131-133.
- [39] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 8.
- [40] D. Pavlov, G. Papazov, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980)2104.
- [41] J.R. Pierson, *Electrochem. Technol.*, 5 (1967) 323.
- [42] L. Zerroual, J. Guiton, *Surf. And Coatings tech.*, 31 (1987) 253.
- [43] V. Arkel, R. Ferrar, *Cristallographie des Métaux*, Tome III, (1978).
- [44] M. Dimitrov, D. Pavlov, *J. Power Sources*, 93 (2001) 234.
- [45] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, *J. Power Sources*, 141 (2005) 316.

Références Bibliographiques

- [46] D. Pavlov, L. Bogdanova, J. Electrochem. Soc, 131 (1984) 1468.
- [47] I.M. Steele, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J. of Solid State Chem., 132 (1997) 173-181.
- [48] F. Vallat-Joliveau, A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2710-2716.
- [49] F. Vallat-Joliveau, A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, J. of Power Sources, 55 (1995) 97-100.
- [50] L. Zerroual, N. Chelali, F. Tedjar, J. Power Sources, 51 (1994) 425-431
- [51] L. Zerroual, F. Tedjar, J. Guittou, A; Mousser, J. Power Sources, 41 (1993) 231.
- [52] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Vallat-Joliveau, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, Journal of Power Sources, 72 (1998) 126-131
- [53] V. Iliev, D. Pavlov, J. Applied. Electrochem., 9 (1979) 555.
- [54] J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 113, 1 (1966) 10.
- [55] B.P. Varma, C.W. Fleischmann, J. Electrochem. Soc., 124, 1 (1977) 718.
- [56] T.G. Chang, M.C. Weeks, J. Electrochem. Soc., 128, 4 (1981) 719.
- [57] C.F. Yarnell, M.C. Weeks, J. Electrochem. Soc., 126, 1 (1979) 7.
- [58] R.V. Biagetti, M.C. Weeks, Bell. Syst. Tech. Journal, 49 (1970) 1305.
- [59] T.J. Hughel, R.H. Hammar, J. Power Sources 3, ed. D.H. Collins, Pergamon Press, Oxford (1970) 35.
- [60] J. Burbank, E.J. Ritchie, J. Electrochem. Soc., 116, 1 (1969) 125.
- [61] P. Glansdorff, Encyclopaedia Universalis, Ed. Ency. Univ. Paris (1985).
- [62] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, Methodes et Applications, Edit. Masson, (1983).

Résumé :

La plaque positive non formée et la plaque formée d'accumulateur au plomb est composée de sulfate tribasique de plomb hydraté (3BS) de $(\alpha + \beta)$ PbO et de sulfate monobasique de plomb (1BS). Nous avons constaté que l'immersion des plaques avant formation dans H_2SO_4 de densité 1.05 et 1.20 $g.cm^{-3}$ à différents temps influe sur la stabilité de 3BS et de PbO qui se transforment en sulfate monobasique de plomb (1BS) et en $PbSO_4$. La décomposition thermique de la pâte a montré une diminution de la quantité d'eau de structure et de l'énergie de déshydratation. Au cours de l'oxydation de la pâte non formée, les différentes phases présentes dans la pâte se transforment en PbO_2 à des proportions différentes en α et β PbO_2 . Le 3BS s'oxyde pour donner le α PbO_2 alors que $PbSO_4$ s'oxyde pour donner le β PbO_2 . La capacité et la durée de vie de la masse active diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide et le temps d'immersion.

L'étude de l'effet de la densité d'acide pour la préparation de la pâte non formée ainsi que du temps d'immersion avant formation et de la densité d'acide sulfurique sur la composition de la pâte non formée montre que :

- La densité d'acide qui convient le mieux pour la préparation de la pâte non formée est 1.40
- Le temps de séjour des plaques avant formation dans l'électrolyte, conduit par action de H_2SO_4 à la formation progressive du sulfate tribasique de plomb hydraté et sulfate de plomb
- Pour obtenir une pâte positive formée riche en α PbO_2 , il faut que le temps d'immersion dans l'électrolyte soit le plus court possible, et il faut travailler à base densité d'acide sulfurique afin d'éviter la transformation du précurseur de la phase α PbO_2 qui à notre avis est le sulfate tribasique de plomb hydraté.

Mots clés : Accumulateur au plomb, immersion avant formation, 3BS, $PbSO_4$, PbO_2 .

Abstract:

The cured plate of lead/acid battery consists of tribasic lead sulfate (3BS), $(\alpha + \beta)$ PbO and monobasic lead sulfate (1BS). We found that during plates soaking before formation in H_2SO_4 respectively with 1.05 and 1.20 $g.cm^{-3}$ specific gravity, affects the stability of 3BS and PbO, which are converted to monobasic lead sulfate (1BS) and $PbSO_4$. The thermal decomposition of the paste showed a decrease in the amount of structural water and energy of dehydration. During formation of the paste, all compounds of the cured paste are converted to PbO_2 with different amounts of α and β PbO_2 . 3BS is transformed to α PbO_2 while $PbSO_4$ leads to the β PbO_2 form. The capacity and cycle life of the PAM decrease with increasing of acid concentration soaking time.

The study of the effect of the acid density for the preparation of the unformed paste as well as the immersion time before formation and the sulfuric acid density on the composition of the unformed paste shows that:

- The most suitable acid density for the preparation of unformed paste is 1.40
- The residence time of the plates before formation in the electrolyte, led by the action of H_2SO_4 to the progressive formation of tribasic lead sulfate hydrate and lead sulfate
- To obtain a positive paste formed rich in α PbO_2 , it is necessary that the time of immersion in the electrolyte is the shortest possible, and it is necessary to work with base density of sulfuric acid in order to avoid the transformation of the precursor of the α PbO_2 phase which in our opinion is tribasic lead sulfate hydrate.

Keywords: Lead acid battery, soaking prior formation, 3BS, $PbSO_4$, PbO_2 .