

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Etude de l'effet de la densité d'acide
sulfurique sur la formation du PbO_2 dans les
accumulateurs au plomb**

Présenté par Zidani Souheyla

Soutenu publiquement le 30/09/2020 devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| ▪ Dilmi Abdelkader (MCB) | Président –UBBA |
| ▪ Bounab Farida (MAA) | Rapporteur- UBBA |
| ▪ Boubatra Mustapha (MCB) | Co-Rapporteur- UBBA |
| ▪ Mekhalif Tahar (MCB) | Examineur- UBBA |

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah tout puissant pour la santé, la volonté, le courage et la patience qu'il m'a donnée durant ces années d'études.

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

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à madame **Bounab Farida**, pour m'avoir honoré en acceptant de diriger ce travail pour son encadrement, et sa patience, Je le remercie très chaleureusement pour m'avoir pris en charge.

Je tiens à remercier Monsieur **Boubatra Mustapha** qui a dirigé et suivi mes travaux de recherche, pour tout son savoir et son aide efficace pour la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail de mémoire. Je remercie "" pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également "" d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse. Je souhaite également présenter mes remerciements à tous mes enseignants du département des Sciences des Matériaux.

Mes vifs remerciements à tous mes collègues de la promotion chimie des matériaux.

Dédicace

Je dédie ce Mémoire

*A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans
ma vie, le symbole de tendresse ma chère mère et mon généreux
père.*

A mes frères: Fouad, Walid, Houssam, Allaa

A mes sœurs : Nabila , Nejoi

A mes amis : Houda, Houria, Randa, Wahiba

A tous mes amis et A toute la famille.

Sommaire

Introduction générale.....	4
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	6
I. L 'accumulateur en tant que source d'énergie	6
I-3- Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui	7
I-4- Généralité sur les batteries	9
I-5- Différentes types de batteries	9
I-5-1- Les batteries Plomb-acide	9
I-5-2- Les batteries Nickel-Cadmium.....	9
I-5-3- les batteries au lithium	10
I-6- Constituants des batteries au Plomb-acide	11
I-6-1-les grilles	13
I-6-2-L'électrode positive	14
I-6-3- Le séparateur microporeux.....	16
I-6-4- L'électrode négative.....	16
I-6-5- L'électrolyte	17
I-7- Les deux types d'accumulateur au plomb	18
I-7-1-La batterie au plomb ouverte	18
I-7-2- La batterie à recombinaison de gaz.....	19
I-8- Principe de fonctionnement de la batterie au Plomb-acide	19
I-9-Les principales réactions en charge-décharge	20
<i>Chapitre II</i>	22
II-1-Le plomb et ses oxydes	22
II-1-1-Le plomb.....	22
II-1-2- Les métaplombâtes (Pb_2O_3).....	23
II-1-3- L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4).....	23
II-1-4- Le monoxyde de plomb (PbO).....	23
II-1-5- Le bioxyde de plomb (PbO_2)	24
II-1-5-1- Structure de α PbO_2	25
II-1-5-2- Structure de β PbO_2	26
II-1-5-3- Activité électrochimique du bioxyde plomb	28
II-1-5-4- Comportement de α et β PbO_2 en réduction cathodique.....	31
II-1-6- Les sulfates de plomb	32
II-1-6-1- L'Anglésite.....	32
II-1-6-2- Le sulfate tribasique de plomb (3BS).....	33
II-1-6-3- Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS)	33
<i>Chapitre III</i>	35

Méthodes et matériel utilisés	35
I. Montage expérimental.....	35
I.1. Potentiostat/Galvanostat.....	35
II. Techniques électrochimiques [1].....	35
II.1. Voltamètre linéaire	35
II.2. Voltampérométrie cyclique (VC)	36
II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	37
III. Cellule électrochimique.....	38
VI. Préparation des électrodes du travail.....	39
VI.1. Electrodes du travail.....	39
VI.2 Electrode de référence.....	39
VI.3 Electrode auxiliaire	39
VI.4 L'électrolyte	39
V. Analyses chimiques	40
- Réactifs	40
- Principe	40
V.2. Détermination des sulfates dans la masse active positive par photométrie	40
- Réactifs	40
- Principe	40
V.3. Détermination des sulfates de plomb par gravimétrie	40
- Réactifs	40
- Principe	40
<i>Chapitre IV</i>	41
<i>Conclusion générale</i>	47
Résumé.....	52

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb	2
I-2	Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)	5
I-3	Vue éclatée d'une batterie de démarrage	5
II-1	Structure tétragonale de α -PbO	14
II-2	Structure orthorhombique de β -PbO	14
II-3	Schéma représentatif de la structure de α PbO ₂	16
II-4	Schéma représentatif de la structure de β PbO ₂	17
II-5	Schéma de la texture de la matière active positive	18
II-6	Représentations schématisques du modèle cristal-gel. a) la texture de matière active positive et b) la conduction électronique et protonique dans la zone hydratée	21
II-7	Cristal d'Anglésite	23
II-8	Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de (3PbO.PbSO ₄ .H ₂ O)	24

Liste des tableaux

tableau	Titre	Page
I-1	Principales comparaisons des deux types de batterie au plomb	8
II-1	Principales propriétés physico-chimiques du plomb	13

Introduction générale

Inventée en 1859 par le physicien français Gaston Planté, l'accumulateur au plomb a été le premier accumulateur rechargeable. Il représente aujourd'hui le système de stockage de l'électricité le plus utilisé dans l'industrie et dans l'équipement des véhicules. Son rapport énergie/poids est modeste (35Wh/kg) mais son aptitude à fournir de fortes intensités de courant situe son rapport puissance/poids à un niveau honorable. Ces caractéristiques unies avec son faible coût, son taux de recyclage élevé (97%) et sa technologie mature, maintiennent la batterie au plomb attractive pour de nombreuses applications. A l'heure actuelle, deux types d'accumulateurs se partagent la majeure partie du marché mondial des batteries rechargeables : le plomb-acide et le lithium-ion [1-4]. Le premier est surtout répandu comme dispositif de stockage d'énergie électrique utilisée pour la batterie de démarrage de la plupart des véhicules automobiles. Le second est une technologie plus récente mais qui est de plus en plus recherchée. Il convient de citer également les technologies de batteries nickel cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH), qui occupent aujourd'hui une part importante du marché [2, 5, 6]. Actuellement, le stockage de l'énergie représente un défi majeur, seuls les condensateurs et les d'accumulateurs sont capables de disposer d'une réserve d'énergie autonome [6,7]. Les travaux de recherches sur les accumulateurs au plomb sont très abondant et en continuel développement et ils restent concentrés sur des aspects électrochimiques. De nombreux travaux de caractérisation, d'identification, de modélisation et d'optimisation permettent aujourd'hui, aux chercheurs et aux industriels, d'expliquer et de contrôler la majeure partie des phénomènes électrochimiques ayant lieux dans ces accumulateurs encore appelés batteries. De nombreux progrès restent à faire notamment sur l'état de charge, sur l'énergie disponible et sur l'amélioration des performances. Les problèmes majeurs de l'accumulateur au plomb-acide sont la sulfatation des électrodes et la corrosion des collecteurs du courant. Ces facteurs limitent considérablement sa durée de vie [8], il est donc nécessaire de trouver des solutions afin d'améliorer les performances. De nombreuses améliorations peuvent être apportées à l'accumulateur au plomb afin de lui assurer un rôle dominant surtout sur le marché du véhicule. L'une serait l'augmentation de son énergie massique, une autre serait l'augmentation de son cycle charge /décharge. Ce travail vise donc à améliorer les performances de l'accumulateur plomb-acide par l'ajout de molécules de surfactants à base phosphonate/polymère(SF1), phosphonate/ammonium (SF2) en milieu acide sulfurique. Ces derniers diminuent la sulfatation des électrodes et améliorent la

performance des matériaux actifs de l'accumulateur plomb-acide [9]. En premier lieu, pour améliorer un système, il est nécessaire de bien le connaître. Or, quoique comptant 150 années de recherche et de développement intensif à son sujet, la batterie au plomb est encore détentrice de nombreux secrets.

La batterie au plomb est composée essentiellement de deux types de matériaux actifs qui sont le plomb (Pb) et le dioxyde de plomb (PbO₂) respectivement donnant les bornes négative et positive. La tenue mécanique et la conduction électrique de ces matériaux actifs sont assurées par des grilles collectrices de courant. La corrosion progresse inéluctablement dans la masse du métal du collecteur au cours des cycles charge et décharge de l'accumulateur, accélérée par le PbSO₄ formé à la surface. Le but de travail est d'améliorer la performance et la durée de vie de la batterie par :

- L'amélioration des performances des électrodes positives et négatives en ayant recours à l'ajout des molécules des surfactants en milieu H₂SO₄ à 0,5 M.
- L'amélioration de performance de collecteur de courant par l'augmentation de la surface active des matériaux actifs en cycle charge/décharge.

Ce mémoire s'articule sur quatre chapitres. Ils sont précédés d'une introduction générale. Le premier chapitre, dédié à la recherche bibliographique, est consacré au principe fondamental du fonctionnement d'un accumulateur au plomb, et il décrit certaines caractéristiques de ce dernier, sans tenir compte de l'interaction complexe entre les processus électrochimiques et physiques qui occurrent pendant le fonctionnement de la batterie. Le second chapitre traite le plomb et ces composés. Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et leurs discussions. Ce dernier est composé de deux parties.

Le quatrième chapitre traite l'état de l'art sur la préparation des variétés α et β PbO₂.

Dans la conclusion générale est mentionnée les résultats clés ainsi que des recommandations pour des travaux ultérieures.

I. L 'accumulateur en tant que source d'énergie

Les accumulateurs restituent l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques sous forme d'énergie électrique. Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par quatre grandeurs :

- Sa densité d'énergie massique (ou énergie spécifique), en Wh/kg, qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse d'accumulateur.
- Sa densité d'énergie volumique, en Wh/l, qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de volume d'accumulateur.
- Sa densité de puissance massique, en W/kg, qui représente la puissance que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur.
- Sa cyclabilité, exprimée en nombre de cycle qui caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer le même niveau d'énergie après chaque nouvelle recharge [1].

Les fabricants d'accumulateurs ont étudié ces vingt dernières années de nombreux couples électrochimiques pour remplacer les accumulateurs traditionnels, plomb et nickel/cadmium (Ni/Cd). Plus récemment, deux nouvelles familles d'accumulateurs, le nickel/hydrure métallique (Ni/MH) et le lithium-ion (Li-ion) ont vu le jour. Ces deux systèmes possèdent des énergies spécifiques et des densités d'énergie très supérieures aux systèmes traditionnels, et excluent le plomb ou le nickel/cadmium pour toutes les applications de téléphonie portable.

Les accumulateurs au plomb voient leurs performances limitées par une importante modification morphologique des matières actives au cours du cyclage conduisant à un faible taux d'utilisation de ces dernières. Ils ont néanmoins l'avantage d'une production industrielle de masse sans comparaison avec les autres filières. Leur coût, nettement inférieur à celui des autres technologies reste le principal facteur d'attraction pour les constructeurs automobiles. L'augmentation du rendement des matières actives ayant jusqu'à ce jour été une butée, les améliorations sont orientées surtout vers la recherche de nouvelles architectures internes (pseudo-bipolaire, bipolaire) et de nouveaux procédés de mise en œuvre (compression, mousses métalliques) [1].

I-3- Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au Plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97% [2,3].

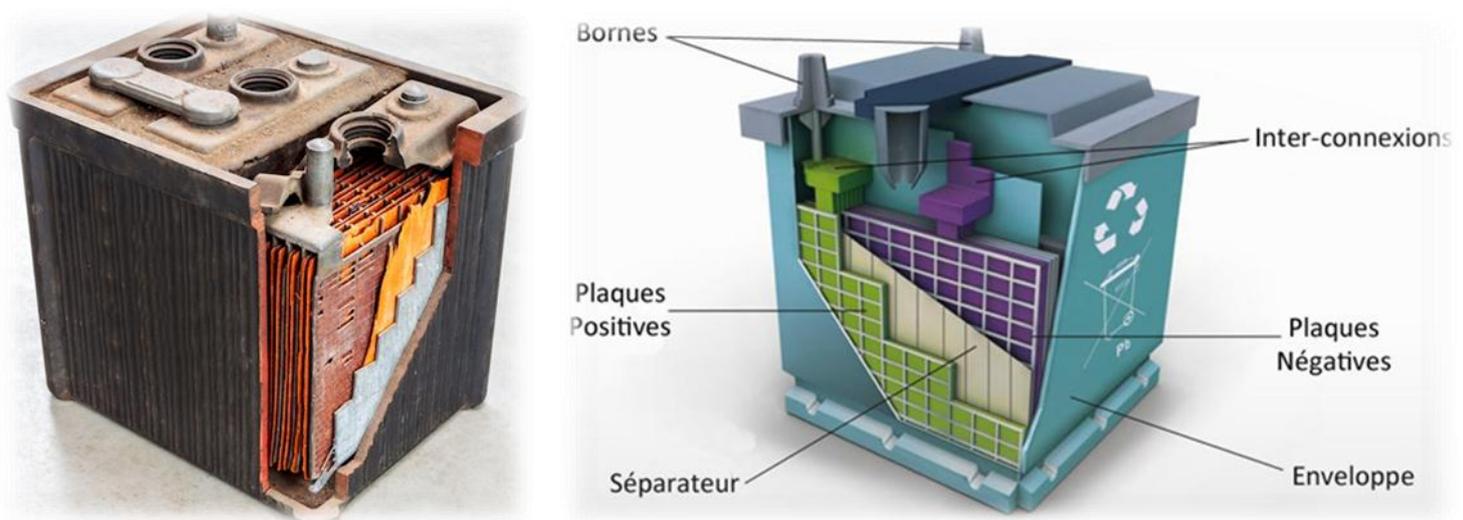


Figure I-1 : Vue éclatée d'une batterie au plomb

Aujourd'hui il existe différents types d'accumulateurs au Plomb, et différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient. La batterie au Plomb s'est améliorée au fil des ans, et continuera de l'être. Elle est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque. A ces domaines sont adaptées des technologies d'accumulateurs au plomb, qui se caractérisent notamment par l'épaisseur et les alliages des grilles, un électrolyte liquide ou immobilisé, des plaques planes ou tubulaires...

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

Les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 (Figure I-1) ce qui représente 65% de la production totale [4]



Figure I-2 : Vue éclatée d'une batterie de traction

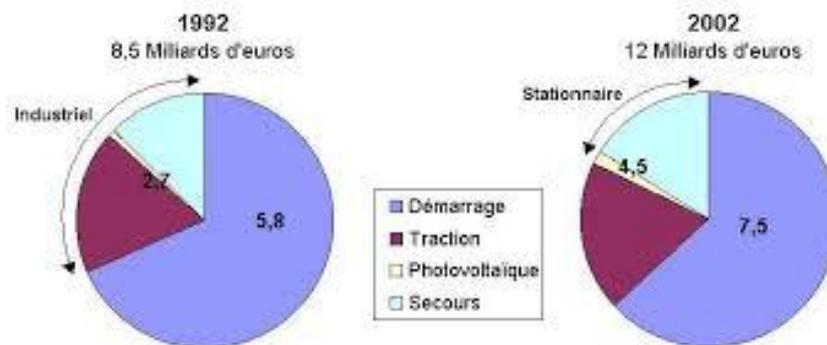


Figure I-3 : Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb [5].

L'importance de ce chiffre s'explique par le fait que, malgré la forte augmentation de la part des technologies lithium-ion (Li-ion), nickel-métal hydrure (Ni-MH)... Associées au marché des batteries portables, la technologie de l'accumulateur au plomb reste majoritairement employée dans les domaines du démarrage, de la traction et du stationnaire. Pour ces domaines en dehors de l'encombrement, la batterie au plomb sera souvent préférée en raison de son faible coût d'investissement.

I-4- Généralité sur les batteries

C'est en 1859 que Gaston Planté réalisa l'accumulateur au plomb par formation de feuilles de plomb pur, dans de l'acide sulfurique et sous l'influence d'un courant électrique. Il fallut cependant attendre l'apparition en 1880 de la dynamo Gramme et la réalisation de l'accumulateur Faure à grilles et à oxyde pour que l'industrie de l'accumulateur commence à se développer [6,7].

I-5- Différentes types de batteries

I-5-1- Les batteries Plomb-acide

La technologie des batteries au plomb acide est un secteur majeur dans le stockage de l'énergie. Le faible coût, la maîtrise de fabrication et du recyclage, la fiabilité et l'intégration dans les systèmes modernes de secours sont les principaux atouts de ce type d'accumulateur.

Les batteries Plomb-acide représentent environ 60% dans toutes les batteries vendues dans le monde [8].

I-5-2- Les batteries Nickel-Cadmium

Les batteries de Nickel- Cadmium ont une structure physique semblable à celles du Plomb-Acide. Au lieu du Plomb, elles utilisent de l'hydroxyde de Nickel pour les plaques positives et de l'oxyde de Cadmium pour les plaques négatives. L'électrolyte est de l'hydroxyde de Potassium.

La tension de ce type d'accumulateur varie entre 1,15 et 1,17 Volts, par élément suivant l'état de charge. Le rendement énergétique est de l'ordre de 70% [9]. En dépit d'un prix encore prohibitif, ce type d'accumulateur présente beaucoup d'avantages :

- Très bonne résistance mécanique.
- Possibilité de supporter des décharges profondes.
- Pas d'émanations toxiques à partir de l'électrolyte.

- Ne craint pas le gel.



Figure I-4 : Photo d'une batterie Nickel - Cadmium

I-5-3- les batteries au lithium

L'utilisation et la diversité sans cesse grandissantes des applications électriques ont conduit au développement de nouvelles technologies de stockage électrochimique, comme les systèmes Redox, les systèmes de stockage via l'hydrogène, ou les batteries au lithium.

L'élément lithium présente des caractéristiques physico-chimiques intéressantes :

- fort potentiel redox : $E_{Li/Li^+} = - 3,04 \text{ V/ENH}$;
- masse molaire faible : $M = 6,94 \text{ g/mol}$;
- capacité massique = $3,87 \text{ Ah/g}$.

Utilisé comme matière active à l'anode, il permet d'obtenir des batteries à fort potentiel énergétique. Mais sa réactivité avec le milieu ambiant (notamment avec l'air) en fait un matériau difficile à manipuler à l'état métallique. Il existe trois grandes familles de batteries au lithium : Lithium métallique, Lithium-Ion et Lithium-polymère [10].



Figure I-5 : Photo d'une batterie Lithium -Ion

I-6- Constituants des batteries au Plomb-acide

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

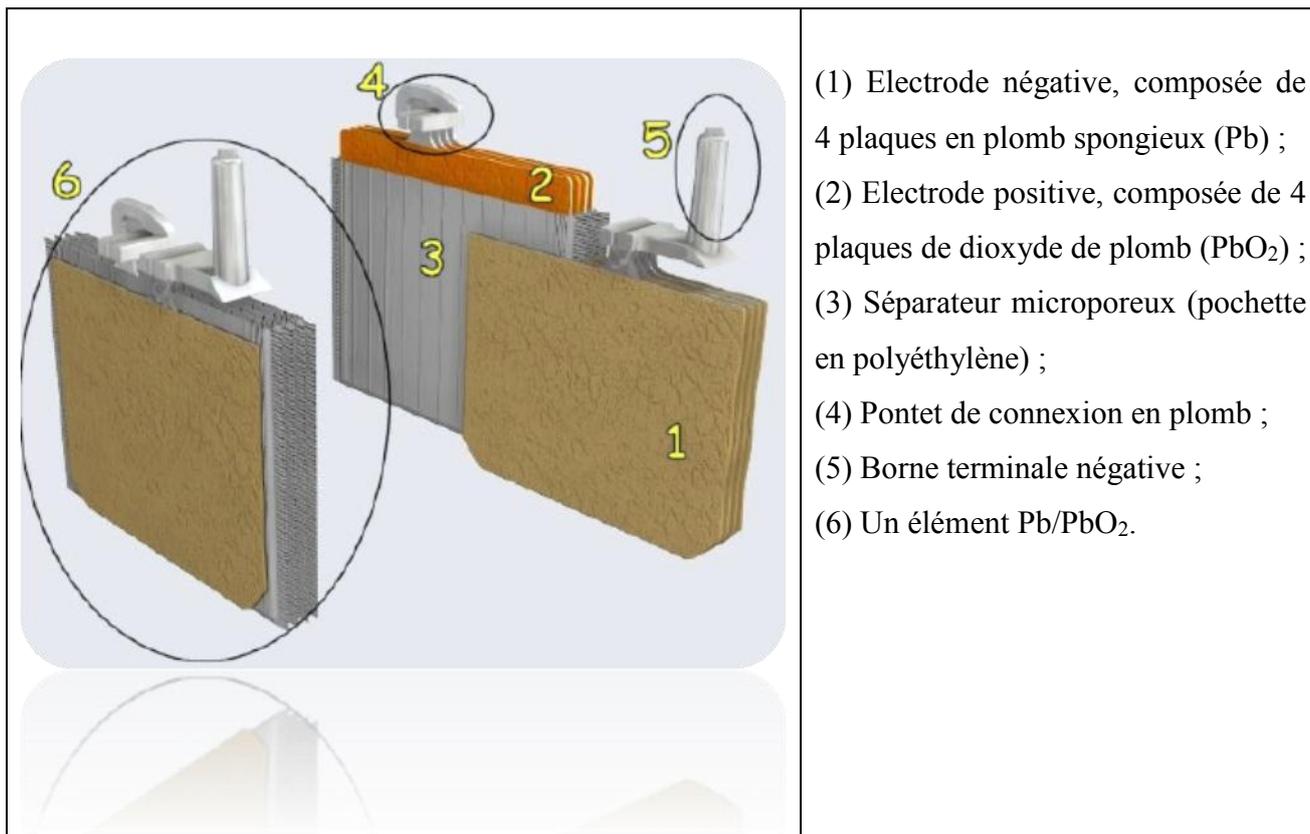


Figure I-6 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage) [11].

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. Les deux bornes en plomb permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur [12-13].

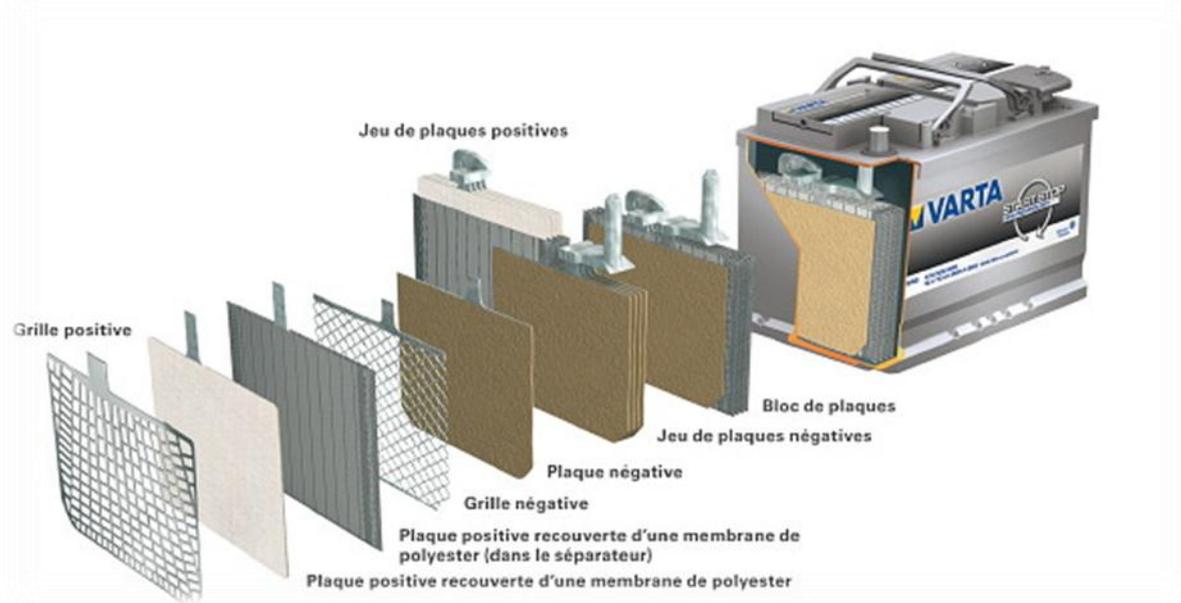


Figure I-7 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage [11].

I-6-1-les grilles

Maillon fondamental de l'accumulateur, les grilles 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 accumulateurs de démarrage ou les accumulateurs industriels, les alliages traditionnels composés de (plomb-antimoine) tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de (plomb-calcium) : on en trouve d'innombrables grilles dans l'industrie, dites au (plomb-calcium-..), avec différentes teneurs en étain, argent, etc... selon les utilisations [14,15].

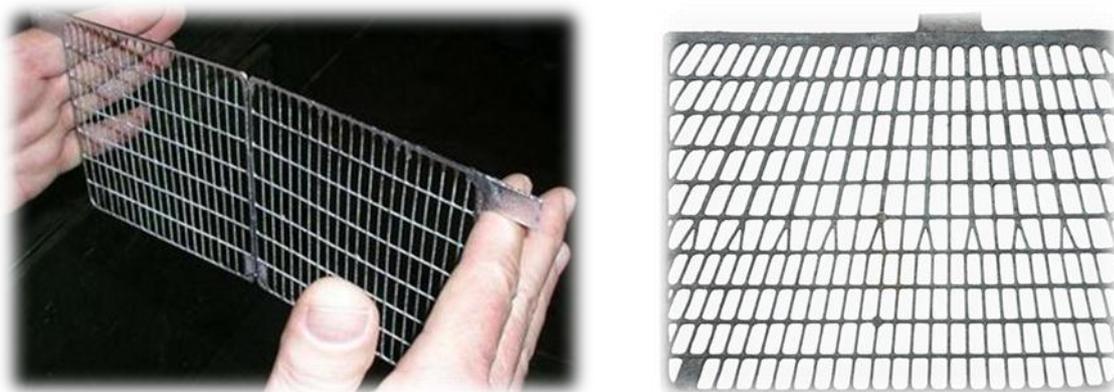


Figure I-8 : Photos de grilles en plomb

I-6-2-L'électrode positive

Les électrodes positives sont des grilles, en alliage binaire ou ternaire de plomb (Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Ca, Pb-Sb-As, ...) dont les alvéoles sont remplis d'une pâte poreuse de peroxyde de

Plomb PbO_2 (matériau actif aux électrodes positives). Les éléments d'alliage permettant d'améliorer Les propriétés mécaniques des grilles et ont une influence sur les performances des batteries.

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques Planes et les plaques tubulaires [16].



Figure I-9 : Photo de plaques positives

❖ Les plaques planes

Fabriquées selon le procédé Faure, elles sont constituées (Figure I-3) 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 $2m^2/g$.

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.



Figure I-10 : Photo de plaques planes

❖ Les plaques tubulaires

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

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

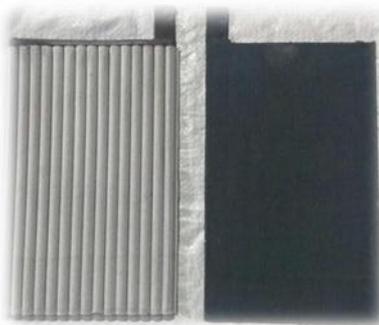


Figure I-11 : Photo de plaques tubulaires

I-6-3- Le séparateur microporeux

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

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

Les séparateurs sont le plus souvent constitués par un feutre de fibres cellulosique protégées par une résine ou encore par du chlorure de polyvinyle fritté ou des feutres en fibre de verre [16].



Figure I-12 : Photo de séparateurs en polyéthylène

I-6-4- L'électrode négative

L'électrode négative, de façon complémentaire, est anode durant la décharge et cathode durant la charge. La matière active est en plomb spongieux. Comme pour l'électrode positive, elle est rapportée sur un support en alliage rigide de plomb [18].

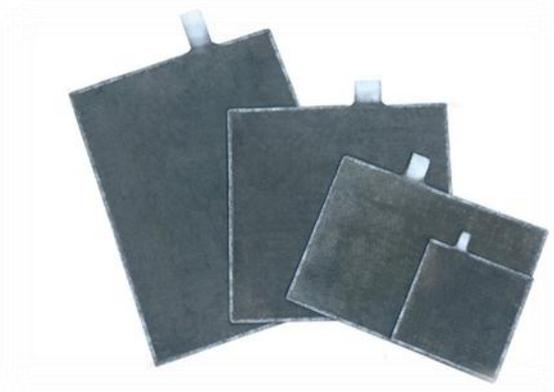


Figure I-13 : Photo de plaques négatives

I-6-5- L'électrolyte

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Dans 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 ayant lieu lors de la charge et de la décharge.

❖ Électrolyte liquide (libre)

L'électrolyte est une solution dont le solvant est de l'eau distillée et le soluté est de l'acide sulfurique. La proportion du mélange définit la densité de l'électrolyte. Un électrolyte ayant 33% en masse de H_2SO_4 aura une densité de $1,28g.cm^{-3}$. À l'état liquide, la molécule d'eau se dissocie en ions H^+ et OH^- . L'ion H^+ n'existe pas seul, il est toujours associé à une molécule H_2O , pour former un ion H_3O^+ . Dans l'eau, les molécules d'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydrogène H^+ (qui deviennent H_3O^+) et en ions hydrogènesulfate HSO_4^- (anion solvaté, entouré de molécules H_2O). Dans une plus faible proportion, il existe aussi des ions sulfates SO_4^{2-} .

❖ **Électrolyte 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 polarités différentes. Mis à part le fait qu'il soit immobilisé, cet électrolyte reste 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. Il résulte d'un compromis conciliant la capacité désirée, la durée de vie, l'intensité de courant à fournir, la tenue aux basses températures (la température agissant sur la viscosité et donc la conductivité de l'électrolyte). Si l'on considère deux plaques dans une cellule, ce sont les deux surfaces en vis-à-vis et le volume d'électrolyte entre les plaques qui ont un rôle largement prépondérant car les lignes de courant sont les plus courtes et drainent la majeure partie du courant [19].

I-7- Les deux types d'accumulateur au plomb

Il existe deux types d'accumulateurs au plomb, la batterie dite ouverte et la batterie scellée ou à recombinaison de gaz (tableau I-1) [1].

Tableau I-1 : Principales comparaisons des deux types de batterie au plomb.

TYPE DE BATTERIE AU PLOMB	OUVERTE (II.1.5.1)	À RECOMBINAISON DE GAZ (II.1.5.2)	
		gélifié	absorbé (par le séparateur)
ÉLECTROLYTE	liquide	Gel VRLA (ou sealed) battery	VRLA (ou sealed) AGM separator battery
APPELLATION ANGLO-SAXONNE	flooded (ou vented) battery		
AVANTAGES	<ul style="list-style-type: none"> • durée de vie pouvant être importante (5 à 15 ans) • technologie la moins chère 	<ul style="list-style-type: none"> • recombinaison => pas de perte en eau (<i>pas d'entretien</i>) • très faible taux de dégagement de gaz (<i>sécurité</i>) 	
INCONVÉNIENTS	<ul style="list-style-type: none"> • consommation d'eau (<i>maintenance</i>) • installation en locaux spécifiques (<i>dégagements gazeux</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> • plus faible durée de vie (<i>modes de défaillance spécifiques</i>) • plus sensible à la température 	

I-7-1-La batterie au plomb ouverte

Lors du fonctionnement de la batterie au plomb dite ouverte, les productions de gaz suite aux réactions secondaires de décomposition de l'eau s'échappent naturellement par les orifices

prévus au niveau des bouchons. Le dégagement de dihydrogène dans le lieu de stockage des batteries est source de danger, car son mélange avec l'air ambiant est potentiellement explosif à partir de 4% en volume.

Dans le cadre du stationnaire de secours, une installation en locaux spécifiques ventilés est obligatoire. Les batteries ouvertes produites aujourd'hui (à base de grilles à fortes surtensions d'oxygène et d'hydrogène, sont souvent qualifiées de batteries "sans maintenance" ou "sans entretien".

Ces appellations ont été choisies car la consommation d'électrolyte est si faible que la réserve d'électrolyte d'origine est suffisante pour assurer le bon fonctionnement de la batterie pendant toute sa durée de vie [1].

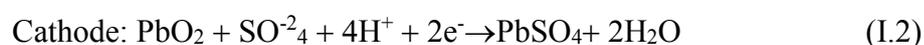
I-7-2- La batterie à recombinaison de gaz

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

Une réponse a été apportée au début des années 80, avec un nouveau type de batteries ne nécessitant qu'un très faible niveau de maintenance: les batteries à recombinaison de gaz. En cas de dégazage, l'hydrogène et l'oxygène se recombinent pour former de l'eau. Le taux de recombinaison varie entre 95% et 99% alors qu'il est inférieur à 30% dans le cas des batteries ouvertes. Si la pression interne des gaz devient trop forte, ces batteries disposent d'une vanne-soupape que relâche les gaz, d'où leur nom anglais : VRLA Batteries pour Valve Regulated Lead Acid Batteries [20,21].

I-8- Principe de fonctionnement de la batterie au Plomb-acide

Lorsqu'une batterie fournit de l'énergie électrique à un appareil extérieur, plusieurs réactions chimiques se produisent en même temps. Une réaction réductrice se produit aux électrodes positives (cathode) lorsque le peroxyde de plomb (PbO_2) se transforme en sulfate de plomb ($PbSO_4$). Par ailleurs, sur les plaques négatives (anode), une réaction oxydante se produit et le plomb métallique se transforme en sulfate de plomb. L'électrolyte, de l'acide sulfurique (H_2SO_4), fournit les ions de sulfate pour les deux demi-réactions et agit comme un pont chimique entre elles. Pour chaque électron produit à l'anode, un électron est consommé à la cathode et les équations se présentent comme suit [22]:

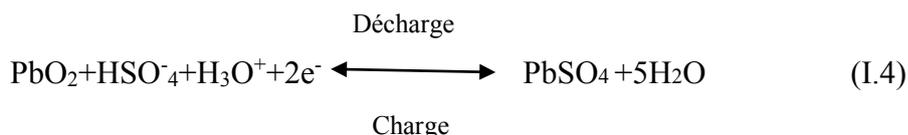


I-9-Les principales réactions en charge-décharge

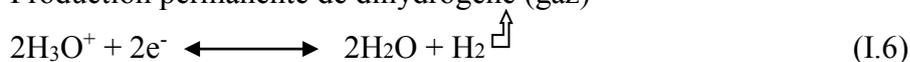
Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de l'évolution des matériaux actifs (équations (4) et (5)), une autre réaction (dite secondaire) se produit en permanence au sein de l'accumulateur : l'électrolyse de l'eau.

Les principales réactions en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc [1] :

✓ **A l'électrode positive**

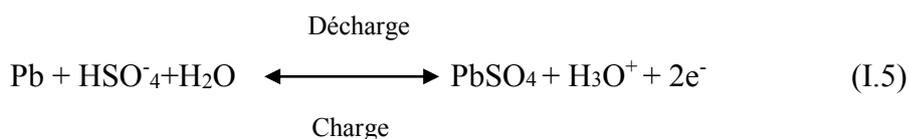


Production permanente de dihydrogène (gaz)



✓ **A l'électrode négative**

Rappel de la réaction de la matière active négative :



Production permanente de dioxygène (gaz)

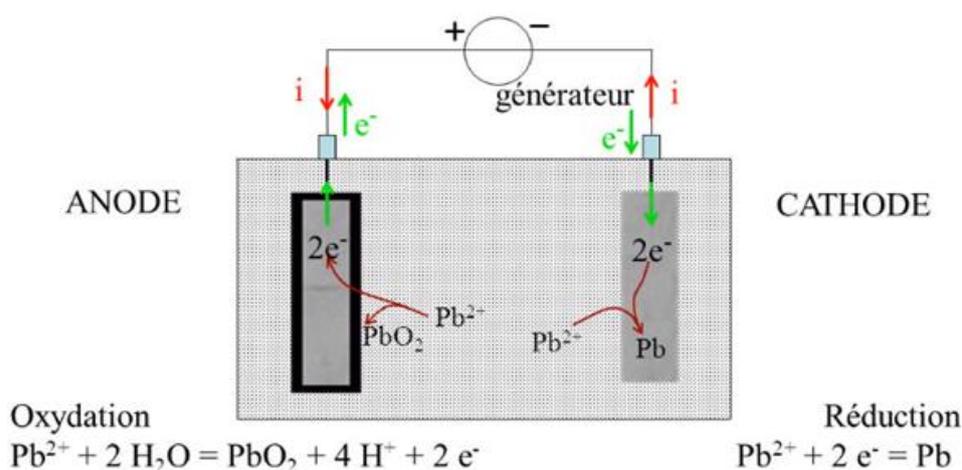
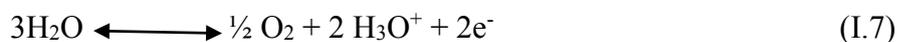


Figure I-14 : Charge de l'accumulateur au plomb

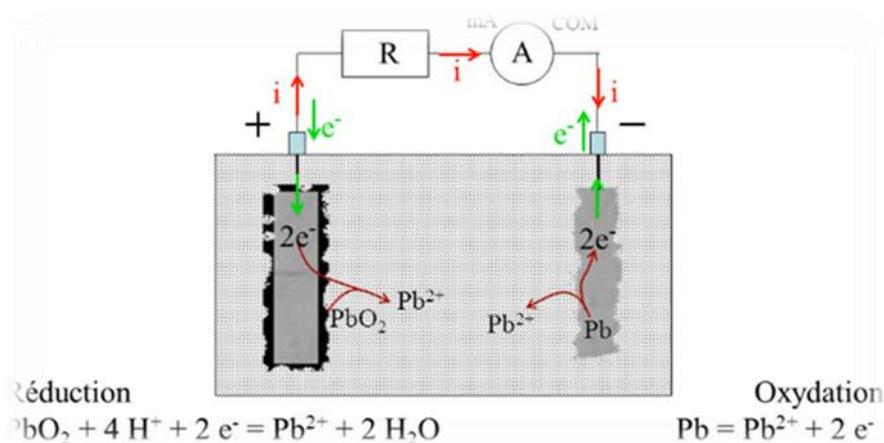


Figure I-15 : Décharge de l'accumulateur au plomb

En conséquence, lors de la décharge de l'accumulateur, les grains de sulfate de plomb formés à l'électrode positive entrent en contact entre eux, ce qui a pour effet d'accroître la taille des grains des matériaux actifs à l'électrode positive au cours des cycles charge- décharge. Plus les grains des matériaux actifs sont volumineux et plus il est difficile d'atteindre le centre des particules et de faire réagir la totalité du matériau actif. La proportion croissante du sulfate de plomb formé au cours des cycles charge-décharge de la batterie entraîne la sulfatation des électrodes et réduit les performances de l'accumulateur [23]. En général, la matière active positive n'est utilisée qu'à 25 voire 40% dans le meilleur des cas [24].

II-1-Le plomb et ses oxydes

II-1-1-Le plomb

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82ème case. Sa configuration électronique est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2 et +4[1]. La valence +1 quelquefois signalée (sous oxyde Pb_2O et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 . De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO_2) et +8/3 (Pb_3O_4). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les métaplombates non stœchiométriques [2].

Les principales propriétés physico-chimiques de l'élément de plomb sont regroupées dans le (tableau I-1). Sa faible température de fusion lui confère une facilité de mise en forme qui permet d'envisager son utilisation dans les batteries au plomb destinée au démarrage d'automobile, à la traction de véhicules électriques, la télécommunication, au stockage de l'énergie photovoltaïque ou encore la défense avec son utilisation dans les circuits de sécurité de sous-marins nucléaires ...etc [3, 4].

Tableau II-1 : Principales propriétés physico-chimiques du plomb [4].

Aspect	Gris bleuté
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin	$a = 0,4950 \text{ nm}$
Masse atomique	$207,2 \text{ g.mol}^{-1}$
Nombre atomique	82
Température de fusion	$T = 327,42 \text{ °C}$
Température d'ébullition	1740 °C
Masse volumique	$11,35 \text{ g.cm}^{-3}$
Résistance chimique	Résiste à la plupart des agents chimiques à froid et à l'eau de mer.
Résistance mécanique	Propriétés mécaniques améliorables par l'ajout d'autres métaux (alliages) : Antimoine, Etain, Arsenic, Calcium, Cuivre, Sélénium, Cadmium, Tellure,...etc.

II-1-2- Les métaplombâtes (Pb_2O_3)

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

II-1-3- L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4)

Il est commercialisé sous le nom de minium. 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 [5].

II-1-4- Le monoxyde de plomb (PbO)

C'est un oxyde de caractère amphotère la où le plomb prend la valence +2, il se trouve sous deux formes cristalline. La première est stable jusqu'au 488.5 °C elle est quadratique, c'est la forme (α PbO) de couleur rouge. Au de la température 488.5 °C cette dernière se transforme en une autre forme c'est la forme orthorhombique (β PbO) qui est stable dans un large domaine de température ; même si on refroidie l'oxyde a une température inférieure à 488.5 °C le passage de la forme (β PbO) vers la forme (α PbO) est très lent alors une fois obtenue la forme (β PbO) reste stable dans un large domaine de températures [6].

Les structures sont montrées dans (les figures II-1 et II-2) [5].

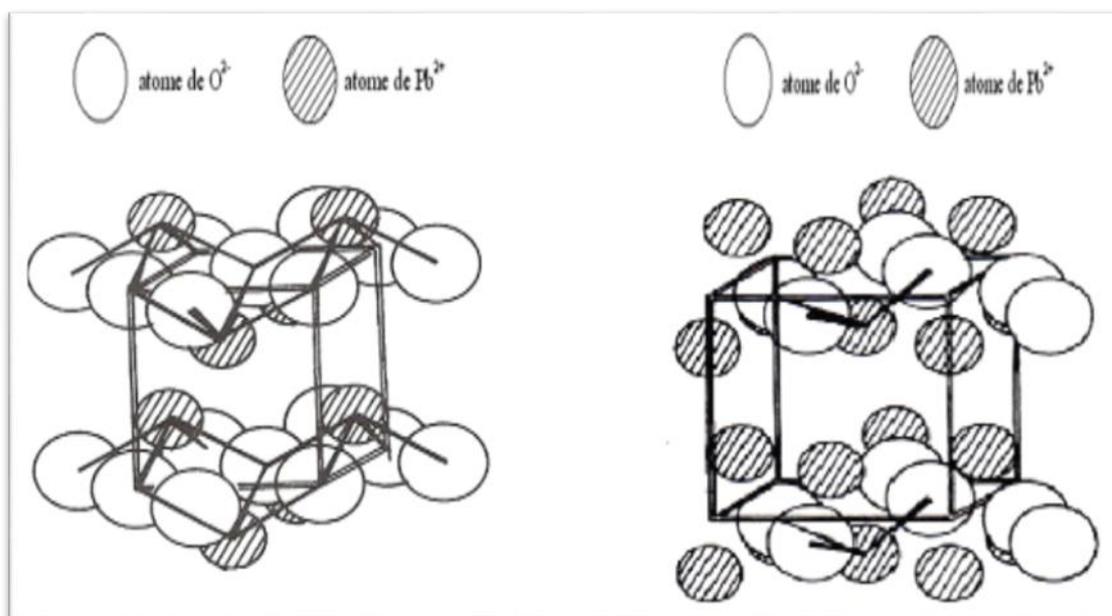


Figure II-1: Structure tétragonale de α -PbO

Figure II-2: Structure orthorhombique de β -PbO

II-1-5- 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 [7], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [8] 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 . Palmoer [9] a mesuré la résistivité de β PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91.10^{-4} \Omega.cm$ à 20°C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} cm^{-1}$, Thomas [10] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94.10^{-4} \Omega.cm$.

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 [1].

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 [11]. 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 grands 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 [12].

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 [13] ou diffraction des neutrons [14-15].

II-1-5-1- Structure de α PbO₂

La forme α PbO₂ a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz , puis identifiée par Zaslavskii et al, 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 PbO₂ par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O²⁻ (figure II-3). Weiss a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a, b, c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

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

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 >> [7].

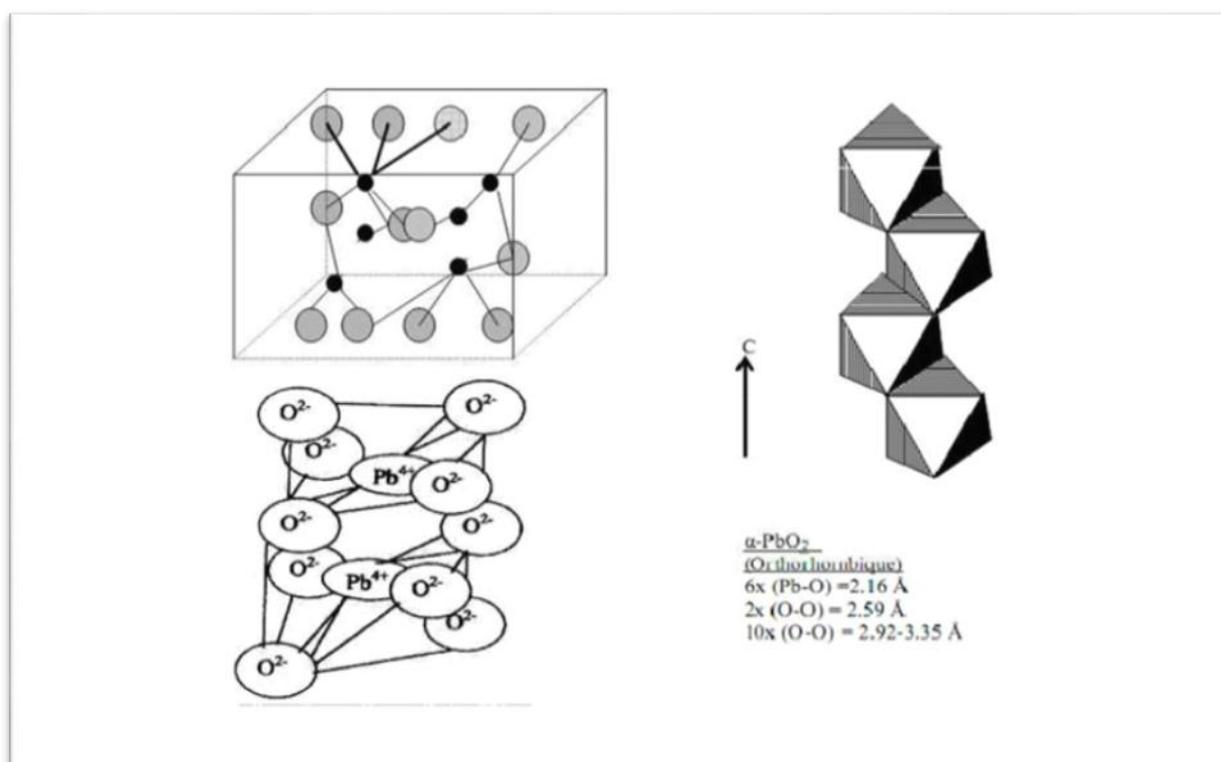


Figure II-3 : Schéma représentatif de la structure de α PbO₂ [5].

Les mécanismes de formation de α PbO₂ dans la plaque positive ont été le sujet de plusieurs recherches.

Le premier mécanisme d'après Pavlov [16-17] montre que α PbO_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, 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 [7].

II-1-5-2- Structure de β PbO_2

La variété β PbO_2 cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (figure II-4).elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar attribuent aux paramètres a et c définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes: $A=4.27 \text{ \AA}$ et $c=3.40 \text{ \AA}$

Chaque ion Pb (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 [7].

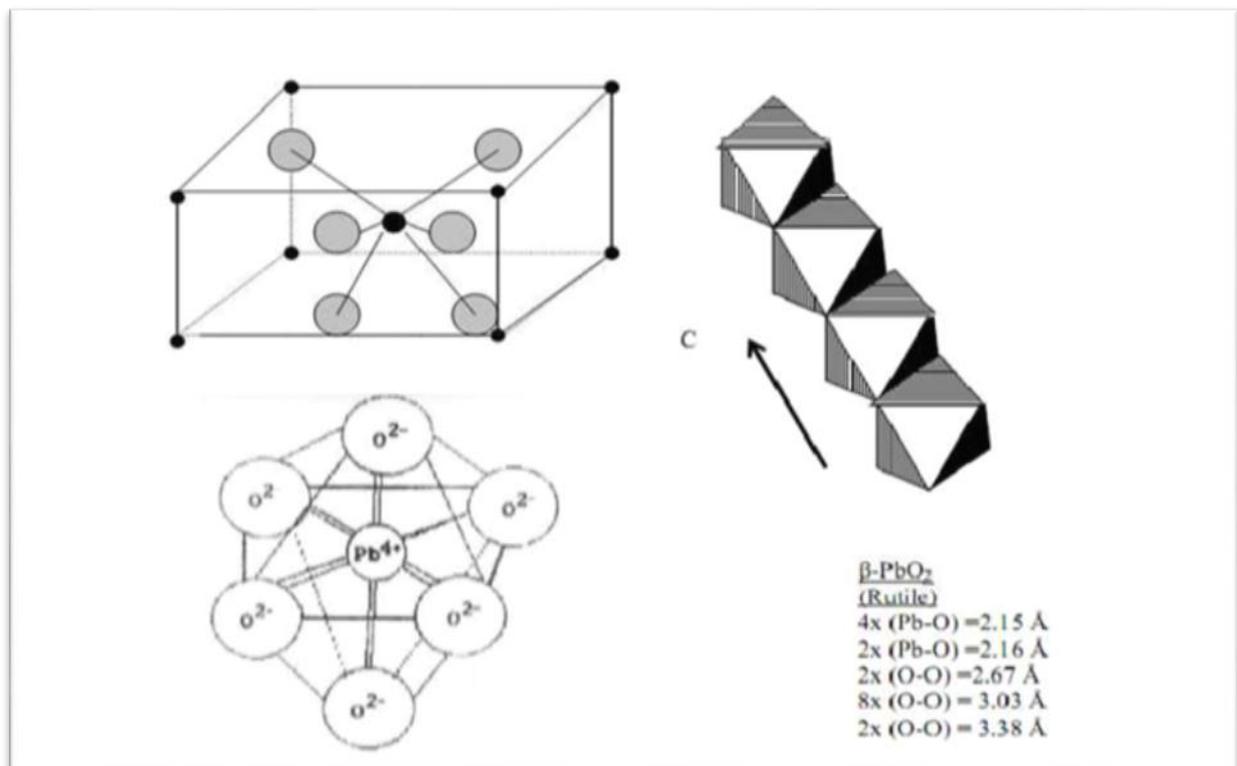


Figure II-4 : Schéma représentatif de la structure de β PbO_2 [5].

Une description détaillée de la texture de la matière active positive proposée par Pavlov et Dimitrov [18-19] est présentée sur la (figure II-5).

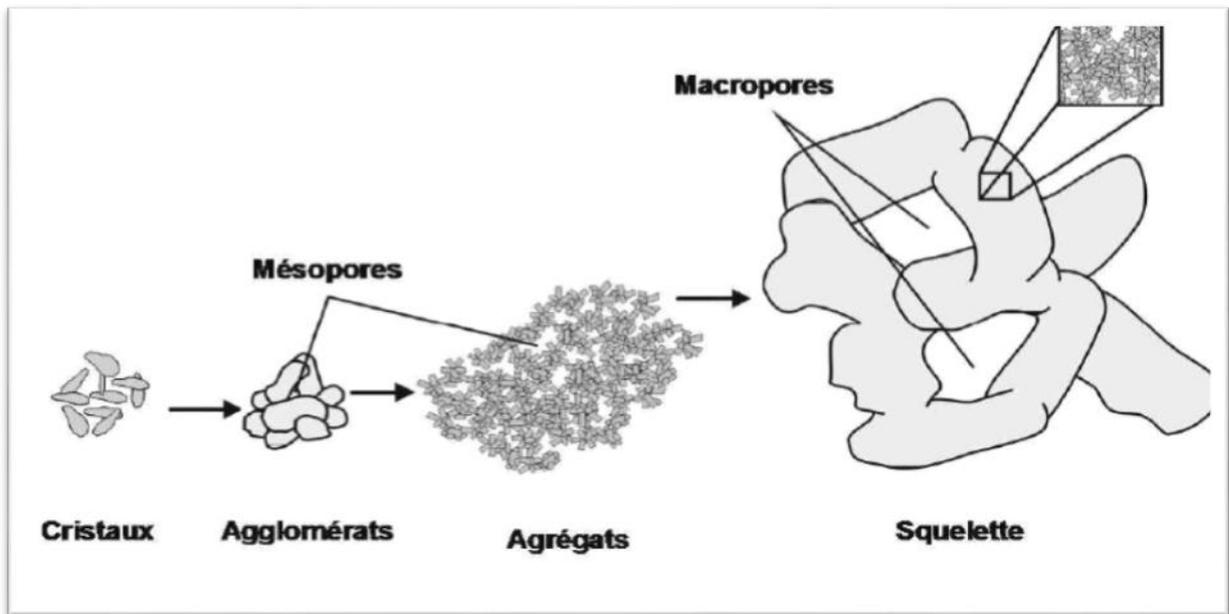


Figure II-5: Schéma de la texture de la matière active positive.

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 [20].

La (figure II-5) 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 [20].

- ✓ 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 [19-20].

II-1-5-3- Activité électrochimique du bioxyde plomb

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge-décharge a été liée depuis longtemps [21]. A la diminution de l'espèce hydrogénée dans PbO_2 entraînant ainsi une transformation de la forme active de PbO_2 , en une forme électrochimiquement inactive.

En effet des études de résonance magnétique nucléaire, de spectroscopie de masse et d'analyse chimique ont permis aussi pour Caulder et Simon [22] d'établir l'existence des espèces protonées au sein du réseau cristallin de PbO_2 .

En 1983, Moseley et al. [23] ont confirmé par des études de diffraction inélastique de neutrons, et de microscopie électronique à balayage que PbO_2 accommode de l'hydrogène sous forme d'eau et il n'y a aucune évidence de l'existence de l'hydrogène sous forme de groupement OH^- .

Boher et al. [24] ont établi la présence des espèces protonées par diffusion quasi élastique de neutrons et ils ont supposé que la présence de ces protons favorise une meilleure conductivité électrique surtout pour le PbO_2 préparé par voie électrochimique dont les protons sont bien répartis.

En 1987 et sur la base des résultats obtenus par Caulder et Simon [22], Hill et Jessel [25] montrent qu'il est improbable que la perte de capacité de la masse active positive soit associée à la perte d'hydrogène, en effet ils ont observé par la méthode de résonance magnétique nucléaire que les protons présents au sein de la masse active positive des batteries fraîches ne sont pas différents des protons de batteries cyclées plusieurs fois.

Plusieurs travaux ont montré que la présence de ces protons favorise une meilleure conductivité électrique [26-24]. Ce résultat est confirmé par plusieurs auteurs qui montrent que

la bonne activité électrochimique est liée à la présence des zones hydratés dans les particules de PbO_2 préparées par voie électrochimique [27-28-29].

D.Pavlov [27-29]. A conclu que la structure de la masse positive est partiellement cristalline est qu'elle est composée de zones cristallines et de zones hydratées (gel). Ces dernières sont des chaînes polymériques constituées par des octaèdres hydratés de conduction mixte électronique et protonique et la dépendance de la capacité de la masse active positive avec sa structure passe par un maximum. Ce dernier est déterminé par le maximum de conductivité électronique et protonique du système «cristal-gel ».

D'autres études récentes [26-30-31-32] montrent que les variétés α et β PbO_2 présentent un déficit d'oxygène compensé par des ions OH^- . Ces variétés contiennent aussi de l'eau dans leurs structures ainsi que l'hydrogène combiné. Ces auteurs montrent que lorsque l'eau physisorbée est éliminée par traitement thermique elle influe beaucoup sur la capacité de PbO_2 . Une faible perte de capacité est obtenue à la fois pour α et β PbO_2 , elle est plus accentué dans le cas de

α - PbO_2 . Une distinction a été faite entre les différentes formes d'existence des espèces protonées dans PbO_2 : H_2O , OH^- et H^+ . Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer différents formalismes.

- ❖ L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO_2 a été proposée par Pohl et Rickert [33], pour eux la déficience en O^{2-} est compensée par les molécules d'eau selon : $\text{PbO}_{2-\delta} \cdot \delta \text{H}_2\text{O}$, δ étant l'écart à la stœchiométrie.
- ❖ L'équipe dirigée par Boher [34], propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre $\text{PbO}_{2-x}(\text{OH})_y$ et $\text{PbO}_{2-x}(\text{H}_2\text{O})$.

L'examen de ces différentes investigations montre que la bonne conductivité des bioxydes de plomb peut être liée à la fois à la non-stœchiométrie et à la présence des protons. De plus il existe sans doute une relation entre ces deux caractéristiques à savoir: la non stœchiométrie et la présence des protons. C'est pourquoi de nombreuses études sont consacrées au dopage de PbO_2 par différents éléments chimiques dans le but d'améliorer les propriétés électrochimiques.

Nous présenterons ici le modèle cristal-gel proposé par Pavlov [35] et le modèle de « Kugelhaufen » introduit par Winsel [36].

a. Modèle cristal- gel

D'après ce concept « cristal-gel », la matière active et la couche de corrosion sont composées de structure α et β PbO_2 et de zones gel constituées de chaînes de polymères linéaires hydratées de type $\text{PbO}(\text{OH})_2$, dont une représentation est proposée sur la (figure II-6 a).

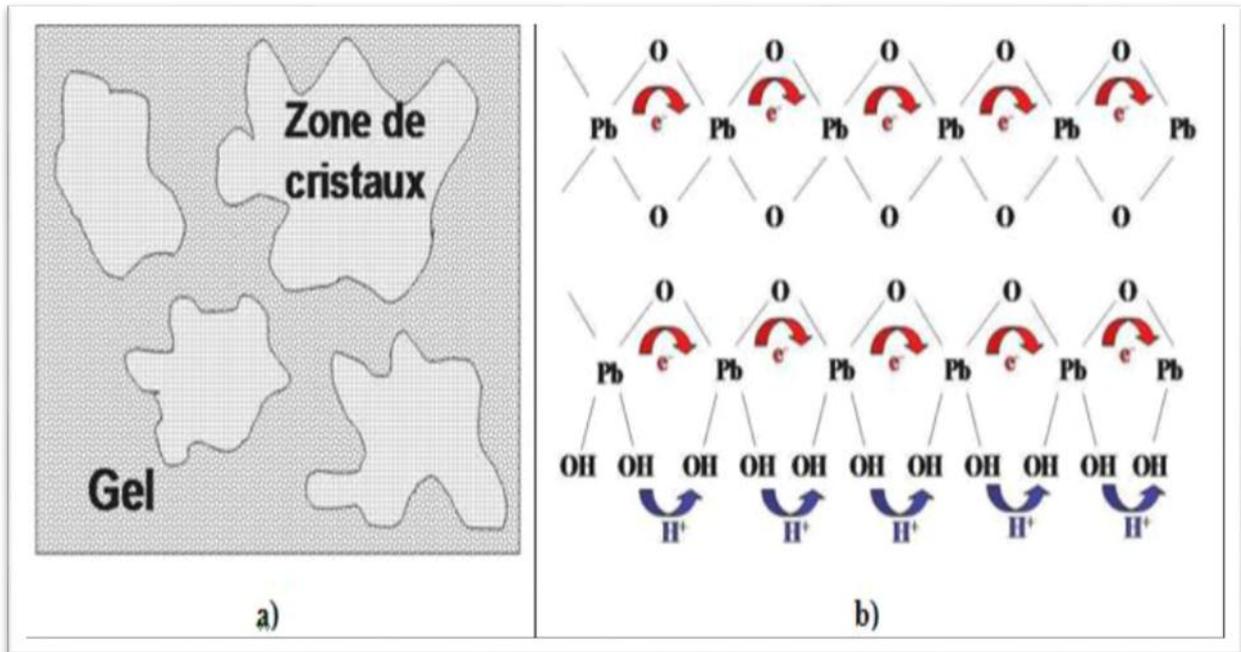


Figure II-6 : Représentations schématiques du modèle cristal-gel. a) la texture de matière active positive et b) la conduction électronique et protonique dans la zone hydratée [37].

Les réactions de charge-décharge de PbO_2 ont lieu dans les zones gel [38]. Les électrons et les protons se déplacent le long des chaînes polymères en maintenant l'électro-neutralité dans les zones gel comme le montre la (figure II-6 b). Les zones gel assurent donc la conduction électronique et protonique dans la matière active.

b. Le modèle de Kugelhaufen

La seconde structure est celle de Kugelhaufen [36]. Dans cette modélisation la matière active est considérée comme des agrégats poreux de grains de PbO_2 soudés entre eux par un ou plusieurs cols. Les agrégats forment ainsi une structure électriquement conductrice. La conduction ionique et les échanges de matière pour la réduction et l'oxydation de la matière active sont permis grâce à la porosité disponible entre les grains [39].

II-1-5-4- Comportement de α et β PbO_2 en réduction cathodique

- Mécanismes proposés

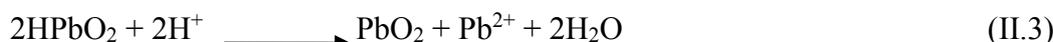
La réduction cathodique des deux variétés de dioxyde de plomb est en général étudiée en milieu sulfurique concentré. La raison en est évidemment l'intérêt pratique qu'offre cette réaction dans

la technologie de l'accumulateur au plomb. La réaction de réduction de PbO_2 la plus généralement admise en ce milieu s'écrit :



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

Notons que Guyen et Chartier [40] ont montré qu'au cours des cycles charge-décharge dans une solution de H_2SO_4 8N, la variété β initialement pure se transforme en α . Cette transformation est responsable de l'augmentation de la capacité. La présence de la variété α facilite ainsi le processus de croissance de β PbO_2 au cours de la décharge. Takehera et al. [41] ont proposé pour la variété β PbO_2 le mécanisme suivant :



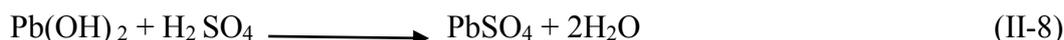
Garche [42] propose d'une façon générale le mécanisme suivant :



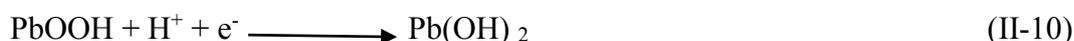
Selon Pavlov et al. [43], durant la décharge de la plaque positive, on a la réduction de $\text{PbO}(\text{OH})_2$ contenu dans la zone gel en PbSO_4 . En premier lieu la réaction suivante a lieu selon:



La seconde est une réaction chimique entre $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et le H_2SO_4 , pour donner la formation de PbSO_4 selon:



Fitas et al. [44] propose un mécanisme avec deux réactions électrochimiques chacune à un électron selon :



Dans un autre travail récemment publié par Fitas et al. [32] ont montré que le départ de l'eau de structure diminue la capacité de α et β PbO_2 et influe considérablement sur la valeur du coefficient de diffusion du proton.

Ainsi à partir des différents travaux proposés dans la littérature, il paraît que les espèces protonées présentes dans les zones hydratées de la masse active positive jouent un rôle capital dans la réduction de PbO_2 .

II-1-6- Les sulfates de plomb

II-1-6-1- L'Anglésite

L'Anglésite est un minéral composé de sulfate naturel de plomb (PbSO_4), cristallisant dans le système orthorhombique, avec quatre groupements PbSO_4 par maille (figure II-7). C'est la seule variété signalée dans les fiches A.S.T.M.

Les paramètres de maille correspondant à cette phase ont été déterminés par R. James et W. Woud , puis après affinés par M. Miyaque et al. Ces auteurs donnent les valeurs suivantes :

$$a = 6.9575 \text{ \AA}, b = 8.4763 \text{ \AA} \text{ et } c = 5.3982 \text{ \AA}$$

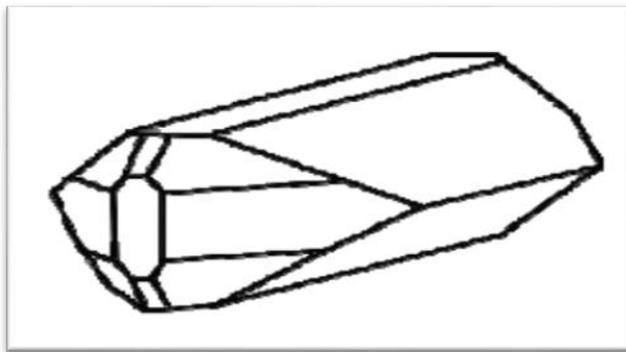


Figure II-7: Cristal d'Anglésite [5].

L'anglésite se forme par oxydation de la galène dans la zone d'oxydation des gîtes de plomb ; cette oxydation peut être soit directe (avec formation de couches d'anglésite autour d'un cœur de galène) soit par dissolution de la galène et recristallisation. L'anglésite donne souvent des macro-cristaux bien formés, de couleurs blanches [7].

Sulfate de plomb est obtenu par voie industrielle basé sur l'oxydation de la poudre de plomb par l'acide sulfurique de densité 1.28. La transformation de ce dernier en PbO_2 et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée par différents auteurs [7].

II-1-6-2- Le sulfate tribasique de plomb (3BS)

La structure cristalline de sulfate tribasique de plomb ($3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) noté 3BS a été déterminée par combinaison de la diffraction aux rayons X et la diffraction neutronique [45].

Les paramètres de la maille sont:

$$a = 6.378 \text{ \AA}, b = 7.454 \text{ \AA} \text{ et } c = 10.308 \text{ \AA}$$

La structure peut être représentée par deux types de couches. La première couche composée par des filets de plomb hexagonal et la deuxième couche par des couches de $\frac{1}{2}$ de Pb remplacé par un nombre égal de soufre et d'hydrogène [45] (figure II-8).

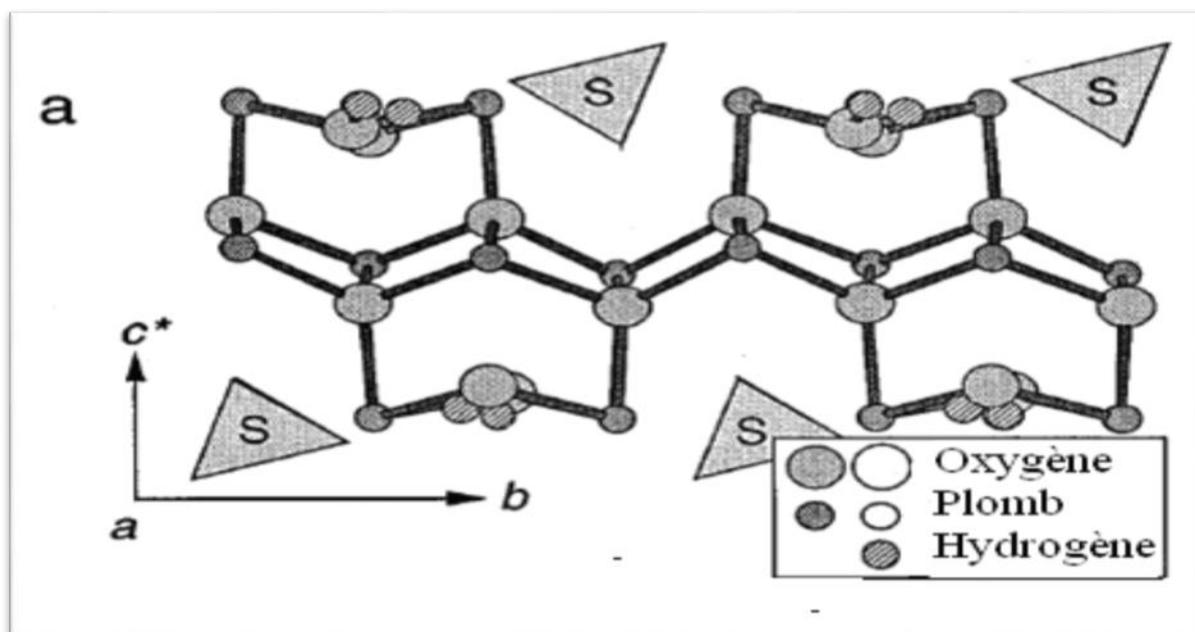


Figure II-8: Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de $(3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

Le sulfate tribasique de plomb ($3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est impliqué dans le processus de fabrication des électrodes pour les accumulateurs au plomb.

II-1-6-3- Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS)

L'utilisation du sulfate tétrabasique de plomb ($4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) noté (4BS) au lieu du sulfate tribasique de plomb (3BS) en tant qu'espèce intermédiaire dans l'électrode positive est considérée comme la manière efficace d'éviter une perte prématurée de capacité dans les accumulateurs au plomb – acide [46-47].

Les plaques traitées contenant de grandes quantités de 4BS ont une bonne force mécanique et une longue durée de vie, ces dernières sont généralement attribuées à la première oxydation

[48], par lequel 4BS est converti en un grand nombre de cristaux de PbO_2 . Ceci a comme conséquence une structure mécaniquement plus forte de bioxyde de plomb que celle obtenue par la phase 3BS.

Cependant, les grands cristaux 4BS ont besoin d'un temps très long de formation pour l'oxydation complète en PbO_2 , afin d'obtenir des plaques qui ont une capacité initiale suffisamment élevée.

En fait, un certain nombre de méthodes ont été développées pour la préparation des plaques positives à base de 4BS afin d'augmenter la capacité fournie à la batterie et donner une longue durée de décharge [49-50].

Méthodes et matériel utilisés

Dans ce chapitre nous exposons la méthode de préparation et le processus de régénération des plaques usagées, et les techniques expérimentales d'analyse utilisées (techniques électrochimiques, techniques physicochimiques), produits chimiques et matériels utilisés.

I. Montage expérimental

I.1. Potentiostat/Galvanostat

Le potentiostat est l'appareil de base pour toute expérience d'électrochimie. Celui utilisé durant cette étude est le modèle sp-50 de BioLogic® contrôlé à l'aide du logiciel ECLab®. Ce potentiostat possède deux modes principaux :

➤ Mode à courant imposé.

Ce mode consiste à imposer un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le choix de la densité de courant se base sur la connaissance de l'efficacité du bain [Chlebny 93] et du taux de croissance maximum pour une bonne cristallinité. Ce mode ne nécessitant que deux électrodes, il est simple à mettre en œuvre et il est grandement utilisé dans les procédés industriels à grande échelle.

➤ Mode à potentiel imposé

Ce mode de fonctionnement du potentiostat consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le choix de celui-ci est fonction de la composition du bain, du substrat et du matériau à déposer. Ce mode de croissance est souvent choisi pour la déposition de couches à composition modulée. En effet, en appliquant alternativement des potentiels différents où l'une ou l'autre des espèces est favorisée, il est possible de déposer des empilements multicouches.

Bien entendu, les potentiostats actuels offrent la possibilité d'appliquer n'importe quelle modulation (en créneau, sinusoïdale...), que ce soit sur le courant ou le potentiel, et ainsi de réaliser toutes sortes de matériaux.

II. Techniques électrochimiques [1]

II.1. Voltamètre linéaire

La voltamétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

II.2. Voltampérométrie cyclique (VC)

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), au bornes d'une cellule d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de cette technique.

La voltamétrie cyclique est une méthode électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t$$

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (volt).

E_i : Potentiel initial (volt).

V : Vitesse de balayage, **dE/dt** (v/s).

t : Temps (s) [2].

Principe :

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure 2.

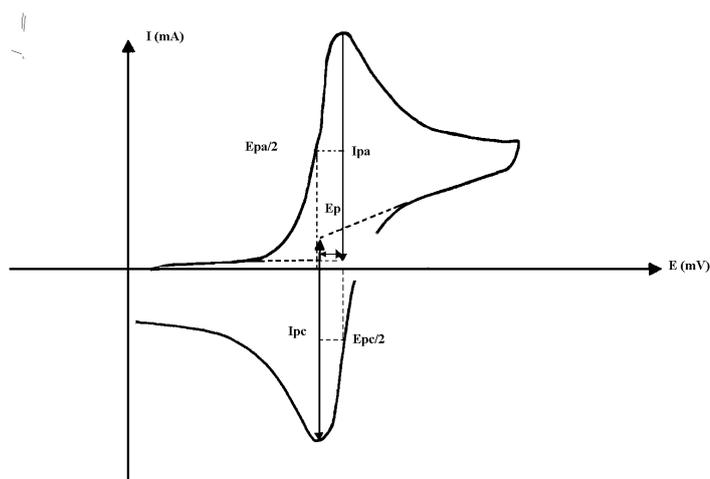


Figure III.1 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

Ipa, Ipc : Courants de pic anodique et cathodique.

Epa, Epc : Potentiels de pic anodique et cathodique.

Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

DEp : Différence de potentiel entre Epa et Epc. [3]

II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

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

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

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

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système ($R\Omega$). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des ordonnées donne une bonne approximation de la résistance du système étudié ($R\Omega + R_t$). Pour un système de type de

Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte $R\Omega$) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t). La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il ya absorption de molécules sur la surface conductrice.

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

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

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

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

- La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués...etc.).
- L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes,

III. Cellule électrochimique

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

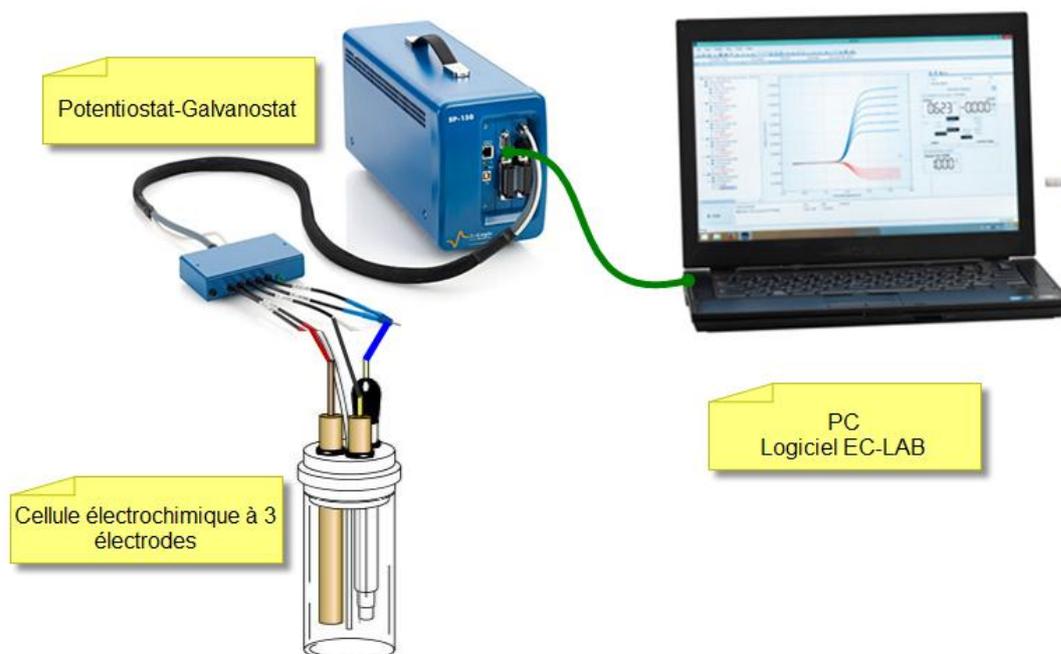


Figure III.2 : Schéma du système électrochimique

VI. Préparation des électrodes du travail :

VI.1. Electrodes du travail

L'électrode de travail est une poudre de PbO_2 placée dans un embout de téflon en contact avec un crayon de charbon qui sert comme conducteur électronique (figure II-3). L'électrode de référence est une électrode en sulfate mercureux (Hg/Hg_2SO_4), et la contre électrode est un crayon de charbon.

L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1.2

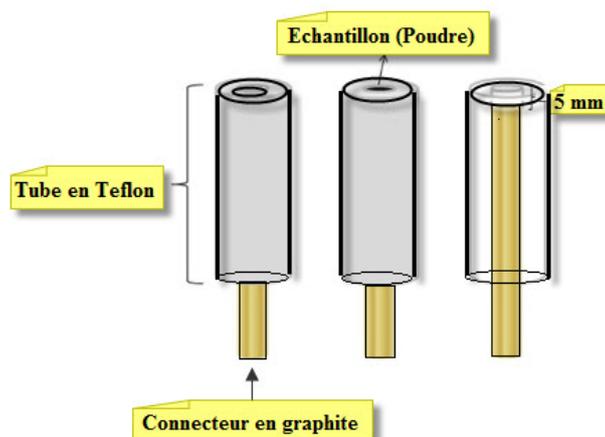


Figure III.3: Schéma de l'électrode

VI.2 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (E.C.S), schématisée par la séquence électrochimique $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$. Celle-ci présente un potentiel de + 0.241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail (2mm) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

VI.3 Electrode auxiliaire

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

VI.4 L'électrolyte

La solution électrolytique est une solution de H_2SO_4 à 0.5M, elle a été préparée à partir de l'acide sulfurique concentrée et l'eau distillée.

V. Analyses chimiques

V.1. Détermination du PbO₂, dans les plaques formées positives.

- **Réactifs** : 1 - Iodure de potassium KI.

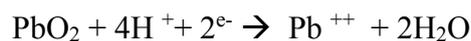
2 - Acide Acétique

3 - Acétate de sodium.

4 - Emplois d'amidon 5%

5 - Thiosulfate de Sodium 0,1 N

- **Principe** : L'iodure de potassium réduit le PbO₂ en Pb⁺⁺ et l'Iode libéré est titré en retour par le thiosulfate de sodium 0,1N.



V.2. Détermination des sulfates dans la masse active positive par photométrie.

- **Réactifs** : 1 - E.D.T.A (Titrilese 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 Photométrie.

V.3. Détermination des sulfates de plomb par gravimétrie.

- **Réactifs** : 1 - EDTA (Titrilese 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.

Le bioxyde de plomb PbO_2 constituent les composés essentiels de l'électrode positive des accumulateurs au plomb. Elles se forment au cours de l'oxydation anodique d'une pâte constituée de composés de Pb(II).

L'étude de la variation de la composition de cette pâte a été faite au cours de sa préparation chimique, puis de son oxydation anodique (première charge de l'accumulateur). La préparation chimique consiste en une attaque à l'air, en présence d'un défaut d'acide sulfurique, d'une poudre sèche d'un mélange basique α -PbO—Pb. Les résultats des analyses montrent que α -PbO s'hydrate en $3PbO \cdot H_2O$ et que le plomb se transforme en une première variété de sulfate de plomb $PbSO_4$. Lors de l'oxydation anodique de la pâte (dans un électrolyte contenant un excès de H_2SO_4) α -PbO et $3PbO \cdot H_2O$ sont d'abord transformés en une deuxième variété de sulfate de plomb β - $PbSO_4$ qui s'oxyde anodiquement en β - PbO_2 . Ce n'est qu'ensuite que la première variété $PbSO_4$ s'oxyde en β - PbO_2 .

Le β - PbO_2 , qui est le matériau grâce auquel l'électrode a une forte capacité électrochimique, provient de la transformation de α -PbO initial. La variété α - PbO_2 , grâce à laquelle l'électrode a une bonne conductibilité électronique, provient de la transformation du plomb libre présent initialement dans la poudre sèche.

L'accumulateur au plomb mis au point il y a plus d'un siècle est le générateur électrochimique rechargeable encore le plus utilisé aujourd'hui, car aucun autre système ne peut l'égalier quant à la simplicité d'emploi et le prix de revient. Cette simplicité n'est cependant qu'apparente car les deux électrodes sont complexes et les mécanismes de leur décharge et de leur recharge impliquent de nombreuses réactions entre phases solides, des équilibres entre des espèces dissoutes dans l'électrolyte et leur précipité, ainsi que la formation de gaz. C'est pourquoi la première formation de ces électrodes est elle-même très complexe et c'est de sa conduite que dépendront la qualité et la durée de vie du futur accumulateur.

Rappelons brièvement le principe de formation des électrodes positives. Des billes de plomb sont oxydées lors d'un broyage (procédé dit "ball milling") ou encore du plomb fondu est oxydé lors d'une pulvérisation à l'air. La poudre sèche obtenue est un mélange de β -PbO et de plomb libre. Elle est attaquée à l'air par H_2SO_4 . La pâte formée est appliquée sur des grilles en plomb qui subissent ensuite un mûrissage sous vapeur d'eau à $55\text{ }^\circ\text{C}$ ("curing") puis sont oxydées anodiquement dans une solution d'acide sulfurique. C'est la première charge.

Les deux formes allotropiques α et β du dioxyde de plomb PbO_2 constituent les composés électrochimiquement actifs essentiels de l'électrode positive chargée. α - PbO_2 présente une conductivité électronique beaucoup plus élevée que celle de la variété β [1]. Cette dernière a, par contre, une capacité électrochimique (Ah) de réduction (décharge) plus importante que celle de α - PbO_2 [21]. La durée de vie (en nombre de cycles) et la puissance (en watts) de l'électrode positive dépendent donc des teneurs relatives de ces deux composés. Les travaux publiés sur l'étude du procédé de fabrication de la masse électroactive de PbO_2 sont nombreux. Citons plus particulièrement Voss et Freundlich [2], Pierson [1, 3] et Burbank [4]. Ils concernent, d'une part, la préparation de la pâte appliquée sur les grilles, d'autre part l'oxydation électrochimique de cette pâte suivant une réaction dont le bilan est généralement écrit : $PbSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{*} PbO_2 + 2e + SO_4^{2-} + 4H^+$

Pour la plupart des auteurs, avant son oxydation anodique la pâte constituée de composés de Pb(II) contient, en plus des oxydes α -PbO et β -PbO, les sulfates basiques $3PbO.PbSO_4.H_2O$ et $4PbO.PbSO_4$. Selon Pierson [1] et Burbank [4] β -PbO₂ se forme aux dépens de sulfate tribasique alors que c'est l'oxydation anodique du sulfate tétrabasique qui conduit à la variété α -PbO₂. En fait, Iliev et Pavlov [5] ont montré que $4PbO.PbSO_4$ n'est présent que lorsque la température de préparation de la pâte est supérieure à 80 °C. Puisque dans l'industrie des accumulateurs au plomb la température de préparation de la pâte est de l'ordre de 40 °C et que la température de mûrissage ne dépasse généralement pas 55 °C, nous pensons que le sulfate tétrabasique n'est généralement pas obtenu lors de la préparation industrielle et que le seul intermédiaire est le tribasique [6]. En conséquence α -PbO₂ ne peut dans ce procédé provenir de $4PbO.PbSO_4$.

L'évolution de la composition de la pâte au cours de la préparation de l'électrode positive a été faite sur des échantillons traités suivant un mode opératoire strictement identique à celui utilisé dans l'industrie.

La teneur en plomb métallique est déterminée par attaque des échantillons à l'acétate d'ammonium. La teneur en sulfate de plomb est mesurée par fusion alcaline des échantillons dans Na_2O_2 , suivie d'une dissolution acide et d'une précipitation par action d'une solution de $BaCl_2$. L'oxyde de plomb contenu dans le mélange existe sous deux formes : à l'état libre et intégré dans $3PbO.PbSO_4.H_2O$. La teneur globale en PbO est déduite de la différence entre la masse totale et la somme des masses de plomb libre et de sulfate de plomb.

Les différents oxydes de plomb qui peuvent être utilisés pour préparer la pâte des électrodes positives sont attaqués par une solution d'acide sulfurique, ce qui permet d'en déterminer la réactivité.

5 g d'oxyde étant préalablement mouillés à l'eau, on mesure l'élévation de température résultant de l'action de 10 ml d'une solution de H_2SO_4 (1,4 g cm^3).

Après addition de l'acide sur les échantillons, on procède à un titrage en retour de l'acide restant. Cet indice (en milligrammes d'acide ayant réagi par milligramme d'oxyde) permet d'obtenir une valeur approchée de la granulométrie. La mesure des surfaces a été obtenue par la méthode Brunauer—Emmet—Teller (BET) par adsorption du krypton à 77,5 K et une pression de vapeur saturante P_0 1,8 Torr.

Parallèlement aux analyses chimiques, l'analyse a été faite par diffraction des rayons X. Cette méthode a, d'autre part, été la seule qui permette de déceler et de doser l'oxyde hydrate et les sulfates tri- et tétrabasique de plomb. La teneur d'une espèce i a été déterminée par le rapport $I_{cathodique} : I_{anodique}$.

Comportement électrochimique des électrodes en cours d'oxydation anodique
Des échantillons de 6 cm^2 découpés dans des plaques commerciales empâtées et ayant subi l'étape de mûrissage, mais n'ayant pas été "chargées" électrochimiquement, sont immergés pendant 0,5 h dans H_2SO_4 ($d = 1,1$ g cm^3), puis sont polarisés anodiquement à intensité constante (12,5 mA cm^2) pendant 20 h. Au cours de cette oxydation ils sont régulièrement examinés au microscope électronique à balayage et analyses chimiquement et par diffraction des rayons X. D'autre part, pendant ce traitement le courant est coupé pendant de brèves périodes au cours desquelles on procède à des voltamétries triangulaires en région anodique entre 1,4 et 1,8 V (vs. ECS), puis à des voltamétries linéaires en région cathodique entre 1,5 et 0,0 V(ECS). On peut ainsi successivement observer l'évolution de la rapidité de la réaction de dégagement de O_2 et la capacité de décharge électrochimique (le pic de réduction de PbO_2 est situé à 0,9 V(ECS)).

Comparaison entre les réactivités de α - PbO chimiquement pur et celle de la poudre d'"oxyde" de l'industrie des accumulateurs

L'oxyde α - PbO a été préparé au laboratoire à partir de l'oxyde commercial β - PbO (Prolabo 26575.295) par action d'une solution bouillante de soude concentrée (6 M). Le produit recueilli est lavé à l'eau chaude puis séché à l'étuve (24 h à 120 °C). L'analyse par rayons X l'identifie comme étant α - PbO pur.

Chapitre IV : Veille technologique sur la préparation des variétés α et β PbO_2

Les résultats de l'attaque sulfurique et ceux de l'analyse BET sont rassemblés dans le Tableau On constate que l'oxyde" de l'industrie des accumulateurs est très différent de l'oxyde α -PbO chimiquement pur. Sa surface spécifique et son indice d'acide sont très supérieurs. Caractéristiques physicochimiques comparées de α -PbO et de l'oxyde" industriel Test α -PbO "Oxyde" industriel

Surface spécifique (m ² /g')	0,26	2,81	Indice d'acide (mg/g')	32	270
Élévation en température (°C)	3				

L 'élévation de température, beaucoup plus importante, correspond d'après nous a la présence de p10mb métallique a l'état libre. Toutes les tentatives faites pour obtenir un mélange α -PbO₂—~3-PbO₂ à partir de PbO ayant échoué, les résultats qui suivent correspondent uniquement aux expériences de préparation faites a partir de l'oxyde" de plomb de l'industrie.

Evolution de la composition de la pâte au cours de sa préparation chimique La diffraction par rayons X a permis de détecter que la présence de α -PbO de 3PbO.PbSO₄.H₂O et de 3PbO.H₂O lors de cette étape du procédé. On remarque que dès les 5 premières minutes la teneur en sulfate tribasique atteint 60% alors que celle de α -PbO diminue de 80% a 25% et qu'il se forme 15% de 3PbO.H₂O. Par la suite, les proportions évoluent un peu. Avant l'addition de H₂SO₄ la même analyse permet de détecter 20% de p10mb libre dans la poudre sèche ; après l'action de l'acide l'analyse par rayons X ne permet pas de déceler ce métal alors que l'analyse chimique en révèle la présence.

Avant l'attaque sulfurique, la teneur en plomb libre est de 30%. On observe que dès les 5 premières minutes d'action de l'acide, la teneur en sulfate de p10mb atteint 13% et que celle du p10mb libre ne s 'annule pas ; elle ne diminue que de 30% a~18%. Au cours du mélange le taux de sulfate augmente progressivement jusqu'à 18% alors que celui du plomb libre baisse progressivement jusqu'à 12%. La teneur en PbO reste constante au cours de cette attaque (67%). Le sulfate de p10mb formé durant cette étape du procédé provient donc du plomb métallique contenu dans la poudre sèche. L'analyse chimique ne permet cependant pas de préciser si l'oxyde et le sulfate de plomb sont libres ou à l'état combiné. Remarquons qu'après l'opération de mûrissage nous n'avons pas note de changement notable dans la composition de la pâte, exceptée la teneur en plomb libre qui diminue pour se stabiliser a 5%.

Evolution de la composition de la pâte au cours de la formation électrochimique (oxydation anodique)

On constate la disparition presque totale de α -PbO et de β -PbO (ce dernier n'étant pas systématiquement décelé) ainsi que de $3PbO.PbSO_4.H_2O$ au cours des 5 premières heures de l'électrolyse, alors que pendant la même période les teneurs en sulfate et en ~ 3 - PbO_2 atteignent respectivement 75% et 25%. Entre 5 et 15 h 13 - PbO_2 se forme aux dépens du sulfate de plomb. Durant les 5 dernières heures le sulfate de plomb disparaît progressivement et on observe la formation d' α - PbO_2 . Les deux variétés de PbO_2 se font donc aux dépens du sulfate de plomb. Dans l'électrode "chargée" il y a 82% de β - PbO_2 et 18% de α - PbO_2 . Les photos prises au microscope électronique à balayage montrent l'évolution au cours de ce traitement. Elles ont été prises avant et après 0,5 h d'immersion dans H_2SO_4 , puis après 15 h et 20 h d'oxydation anodique. Avant l'immersion dans l'acide, on observe aisément les fines aiguilles de $3PbO.PbSO_4.H_2O$. L'acide transforme ce sulfate basique en sulfate de plomb dont on voit les cristaux de forte taille. Après une oxydation anodique partielle de 15 h on observe une juxtaposition de cristaux de sulfate et de dioxyde. Les cristaux de sulfate ont complètement disparu après 20 h d'oxydation.

Evolution du comportement électrochimique des échantillons au cours de leur oxydation anodique (première charge électrochimique)

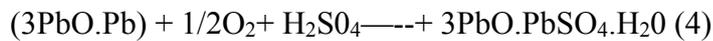
D'après les résultats de l'évolution du comportement électrochimique des échantillons au cours de l'oxydation anodique, on constate qu'après 15 h d'oxydation anodique de la pâte l'intensité de dégagement de l'oxygène est considérablement augmentée. Les 5 dernières heures d'oxydation conduisent à une augmentation supplémentaire de 20% de cette intensité. Ces 5 dernières heures modifient également la courbe de polarisation cathodique (déplacement de la tension du pic de réduction et modification de la pente) montrant bien l'apparition de α - PbO_2 pendant cette étape de formation anodique. Brenet et al. [7] ont noté une différence identique en étudiant les réductions cathodiques de β - PbO_2 et de α - PbO_2 . Les résultats des analyses montrent clairement qu'au cours de l'oxydation anodique de la pâte de composés de Pb(II) les deux variétés α et β PbO_2 proviennent de la transformation du sulfate de plomb. Les résultats expérimentaux permettent d'affirmer que ces deux variétés de dioxyde se forment à partir de deux variétés différentes de sulfate. Il est intéressant de constater que la teneur en α - PbO_2 dans l'électrode "chargée" (18%) correspond à la diminution du taux en plomb métallique libre dans la pâte au cours de sa préparation chimique.

D'après Oswald et al. [9], $3PbO.H_2O$ est un oxyde hydrate et non un hydroxyde de plomb. Il a les propriétés basiques de α -PbO et cristallise comme lui dans le système quadratique.

Le sel tribasique hydrate $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ se forme par combinaison des produits des réactions (1) et (2) $\alpha\text{-PbSO}_4 + 3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Ce sulfate tribasique est identifiable et dosable par diffraction par rayons X, et l'analyse chimique a bien montré que la teneur finale en sulfate de plomb est de 18% dans la pâte de composés de Pb(II).

Le processus de préparation chimique de la matière active se fait donc selon une réaction dont nous écrivons le bilan global



Cette réaction est limitée par l'équation (1), car la quantité de H_2SO_4 est elle-même limitée pour éviter à ce stade toute attaque de $\alpha\text{-PbO}$. Il faut bien remarquer que lors de la préparation de la pâte, le plomb métallique se trouve dans un état très particulier : poudre de très grande surface spécifique entourée d'un milieu qui reste basique ($\alpha\text{-PbO}$) malgré l'apport de H_2SO_4 . L'attaque du plomb métallique par l'air en milieu sulfurique libre serait impossible. Rappelons que ce plomb est dans cette poudre très mal détecté par analyse par rayons X. Il semble être protégé par une gangue de $\alpha\text{-PbO}$ qui le maintient en outre à un pH légèrement basique.

Le processus de formation de $\beta\text{-PbO}_2$ est différent. La variété de sulfate de plomb, que nous appellerons $\beta\text{-PbSO}_4$, à partir de laquelle il est produit par oxydation anodique, n'apparaît qu'au moment de l'immersion de la pâte de Pb(II) dans l'acide sulfurique libre concentré présent dans les cellules de "formation" électrochimique et ce au cours des 5 premières heures de l'oxydation anodique. Cette deuxième variété de sulfate provient donc de l'attaque de $\alpha\text{-PbO}$ et de $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ contenus dans la pâte après mûrissage de celle-ci. Cette attaque n'est alors possible que parce que le milieu est très acide, ce qui n'était pas le cas lors de l'attaque de la poudre sèche. Après les 5 premières heures d'oxydation anodique, la matière active contient donc deux variétés légèrement différentes de sulfate de plomb.

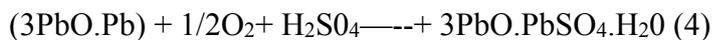
L'analyse globale chimique ou par diffraction par rayons X ne permet cependant pas de les différencier dans la pâte avant son oxydation anodique. Les travaux qui seront présentés dans un prochain article montreront comment il est possible de synthétiser ces deux variétés et d'en donner les caractéristiques.

Conclusion générale

La technologie plomb acide a donc contribué, depuis la fin des années 1980, à l'avancée actuelle du véhicule électrique en mettant en évidence des problèmes non envisagés dans les premiers développements en laboratoire comprendre les phénomènes physico-chimiques dont la batterie est le siège.

A travers les résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques, il a été possible de dégager, d'une part, l'influence du mode de préparation de la pâte positive sur le comportement électrochimique de la batterie au plomb.

Le processus de préparation chimique de la matière active se fait donc selon une réaction dont nous écrivons le bilan global



Cette réaction est limitée par l'équation (1), car la quantité de H_2SO_4 est elle-même limitée pour éviter à ce stade toute attaque de $\alpha\text{-PbO}$. Il faut bien remarquer que lors de la préparation de la pâte, le plomb métallique se trouve dans un état très particulier : poudre de très grande surface spécifique entourée d'un milieu qui reste basique ($\alpha\text{-PbO}$) malgré l'apport de H_2SO_4 . L'attaque du plomb métallique par l'air en milieu sulfurique libre serait impossible. Rappelons que ce plomb est dans cette poudre très mal détecté par analyse par rayons X. Il semble être protégé par une gangue de $\alpha\text{-PbO}$ qui le maintient en outre à pH légèrement basique.

Le processus de formation de $\beta\text{-PbO}_2$ est différent. La variété de sulfate de plomb, que nous appellerons $\beta\text{-PbSO}_4$, à partir de laquelle il est produit par oxydation anodique, n'apparaît qu'au moment de l'immersion de la pâte de Pb(II) dans l'acide sulfurique libre concentré présent dans les cellules de "formation" électrochimique et ce au cours des 5 premières heures de l'oxydation anodique. Cette deuxième variété de sulfate provient donc de l'attaque de $\alpha\text{-PbO}$ et de $3\text{PbO.H}_2\text{O}$ contenus dans la pâte après mûrissage de celle-ci. Cette attaque n'est alors possible que parce que le milieu est très acide, ce qui n'était pas le cas lors de l'attaque de la poudre sèche. Après les 5 premières heures d'oxydation anodique, la matière active contient donc deux variétés légèrement différentes de sulfate de plomb.

L'analyse globale chimique ou par diffraction par rayons X ne permet cependant pas de les différencier dans la pâte avant son oxydation anodique. Les travaux qui seront présentés dans un prochain article montreront comment il est possible de synthétiser ces deux variétés et d'en donner les caractéristiques.

- [1] « Hand Book of Chemistry and physics», Ed. 62 - 63, New York, (1982).
- [2] N. Saadallah, « étude du mécanisme de réduction de PbO_2 : application de l'électrode à microcavité », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, (2012), p18.
- [3] M.Fogiel, « Handbook of basic electricity», Research & Education, Association, (2002), p496.
- [4] B.Xavier, « Elaboration et caractérisation physico-chimique de nano composites plomb/céramique pour batteries Acide», thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, (2007).
- [5] I.Derafa, «Etude comparative des propriétés électriques de PbO_2 préparé par voie chimique et électrochimique», thèse de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, (2014).
- [6] P. PASCAL, «Nouveau traité de chimie minérale», Tome VVI, Ed. Masson, (1963) 579.
- [7] M.Foudia, «Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de $\alpha\text{-PbO}_2$ », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, (2011).
- [8] F. Lappe, «Some physical properties of sputtered PbO_2 films», 23 (1962) 1563.
- [9] P. POLMOER, Structural Chemistry, Kassel, PFA (1968) 254.
- [10] B. Thomas, «The electrical conductivity of lead dioxide», J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42.
- [11] Patrick T. Moseley, J.Garche, C.D. Parker, D.A.J. Rand «Valve-Regulated lead-acid batteries», 1ed, ELSEVIER, (2004).
- [12] P. Pascal, «Nouveau traité de chimie minérale», Tome VII, ed, Masson, (1960) 618.
- [13] A. Bystrom, Ark. Kemi. Mineral. Geol., 20A, (1945) 11.
- [14] P. D'antonio, A. Santoro, «Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide », Acta Cryst., B 36, (1980) 2394.
- [15] A.Santoro,P.D'antonio and S.M.Caulder , «A.Neutron powder diffraction study of α - and β - PbO_2 in the positive electrode material of lead-acid batteries »,J.Electrochem.soc.,130(1983)1451.
- [16] D. Pavlov, G. Papazov and V. Iliev, «Mechanism of the processes of formation of lead-acid battery positive plates», J.Electrochem. Soc., 119 (1972) 8.

- [17] D. Pavlov and G. Papazov, «Zone processes at the formation of the lead-acid battery positive plate», *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980)2104.
- [18] M. Dimitrov, D. Pavlov, «Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries», *J. Power Sources*, 93 (2001) 234.
- [19] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, «Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries»,
J. Power Sources, 141 (2005) 316.
- [20] D. Pavlov, E. Bashtavelova, «A model of the structure of the positive lead-acid battery active mass», *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1468.
- [21] A.Tvarusko, «Investigation of manganese dioxides: I. Water Content», *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 125.
- [22] S. M. Caulder, J. S. Murday and A. C. Simon, «The hydrogen-loss concept of battery failure: The PbO₂ Electrode», *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1515.
- [23] P.T.Moseley, J.L.Hutchison, C.J.Wright, M.A.M.Bourke, R.I.Hill and V.S.Rainey, «Inelastic neutron scattering and transmission electron microscope studies of lead dioxide», *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 829.
- [24] P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarri, «Mise en évidence et localisation des protons dans les bioxydes de plomb PbO₂α et β chimiques et électrochimiques», *J. Solid State Chem*, 52 (1984) 146.
- [25] R. J. Hill and A. M. Jessel, «The electrochemical activity of PbO₂: A nuclear magnetic resonance study of hydrogen in battery and chemically prepared material», *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1326.
- [26] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, «Heat treatment of α- and β-battery lead dioxide and its relationship to capacity loss»,*J. Power Sources*, 58 (1996) 225-229.
- [27] D. Pavlov, «Influence of crystal and gel zones on the capacity of the lead dioxide active mass»,
J. Power Sources, 40 (1992) 169-173.
- [28] D.Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevsk, «Effect of chemisorbed water on the electrical capacity of the lead—acid battery positive plate», *J. Power Sources*, 19 (1987)15-25.
- [29] D. Pavlov, I. Balcanov, T. Halachev, P. Rachev, «Hydration and Amorphization of Active Mass PbO₂ Particles and Their Influence on the Electrical Properties of the Lead-Acid Battery Positive Plate», *J.Electrochem.Soc.* 136 (1989) 3189.

- [30] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, «Thermal degradation of α - and β -PbO₂ and its relationship to capacity loss», *J. Power Sources*, 85 (2000) 56-58.
- [31] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, «Role of hydration water in the reduction process of PbO₂ in lead/acid cells», *J. Power Sources*, 64 (1997) 57-60.
- [32] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, «Relationship between water departure and capacity loss of α and β -PbO₂ using an all solid-state system: Estimation of proton diffusion coefficient», *J. Power Sources*, 158 (2006) 837-840.
- [33] P. Pohl, H. Rickert, *J. Power sources*, D.H.Collins, editor, academic, press, London, New York, 5 (1974) 15.
- [34] P. Boher, D.E.A., Ecole Centrale Paris, France (1983).
- [35] D.Pavlov, «Premature capacity loss (PCL) of the positive lead/acid battery plate: a new concept to describe the phenomenon», *J.Power Sources*, 42(1993)345-363.
- [36] A. Winsel, E.Voss et U. Hullmeine, «The aggregate-of-spheres ('Kugelhaufen') model of the PbO₂/PbSO₄ Electrode», *J. Power Sources*, 30(1990),209-226.
- [37] A. Tokunaga, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando, «Effect of Anisotropic Graphite on Discharge Performance of Positive Plates in Pasted-Type Lead-Acid Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 525.
- [38] P.T. Monahov, D. Pavlov, A. Kirchev, S. Vasilev, «Influence of pH of the H₂SO₄ solution on the phase composition of the PbO₂ active mass and of the PbO₂ anodic layer formed during cycling of lead electrodes», *J. Power Sources*, 113 (2003) 281-292.
- [39] F. Storck, « Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur », thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, (2008), p.155.
- [40] P. Chartier, H.Nguyen, «Electrodeposited α -PbO₂ and β -PbO₂ in sulfuric acid: Recharge, cycling and morphology», *J. Power Sources*, 13 (1984) 223-233.
- [41] Z. Takehara, K. Kanamura, «Effect on cathodic reduction of β -PbO₂ in sulfuric acid solution of surface concentration of Pb²⁺ ions formed on β -PbO₂», *Electrochim. Acta*, 29, (1984) 1643.
- [42] J.Garche, «Passivation of the positive electrode of the lead/acid battery: a consequence of self-discharge», *J.Power sources*, 30 (1990) 47.
- [43] D. Pavlov, I. Balcanov, P. Rachev, «Orthorhombic PbO Formation during the Discharge of Lead Acid Batteries PbO₂ Active Mass», *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2390.

- [44] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, «Mechanism of the reduction of α - and β -PbO₂ electrodes using an all-solid-state system», *Solid State Ionics*, 127 (2000) 49-54.
- [45] I. M. Steele, J. J. Pluth, J. W. Richardson, «Crystal structure of tribasic lead sulfate (3PbO·PbSO₄·H₂O) by X-Rays and Neutrons: An Intermediate phase in the production of lead acid batteries», *Journal of solid state chemistry*, 132 (1997) 173-181.
- [46] D. Pavlov, N. Kapkov, «High-Temperature curing of lead-acid battery positive plates», *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990)21.
- [47] I. Dreier, F. Saez, P. Scharf, R. Wagner, «Investigation on soaking and formation of lead/acid battery plates with different mass structure», *J. Power Sources*, 85 (2000) 117-130.
- [48] J. Burbank, «Anodic Oxidation of the Basic Sulfates of Lead», *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 10.
- [49] D. Pavlov, N. Kapkov, «Lead/acid battery positive plates manufactured from 4PbO·PbSO₄ pastes prepared from leady oxide and red lead », *J. Power Sources*, 31 (1990)189-201.
- [50] M. Gruz- Yusta, J. Morales, L. Sanchez, «Positive thin electrodes obtained from hydrothermally synthesized 4BS for lead-acid batteries », *J. Power Sources*. 157 (2006) 579-583.

Résumé

Les recherches actuelles concernant l'amélioration de la durée de vie de la batterie au plomb acide sont basées sur la protection du métal des grilles (les supports de la matière active des électrodes). La corrosion des grilles cause la dégradation des plaques et la formation des cristaux de PbSO_4 et l'oxyde de plomb PbO sous la couche de PbSO_4 . Ces facteurs limitent la durée de vie de l'accumulateur au plomb.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'évolution de la qualité de la plaque position en fonction de la qualité d'acide sulfurique

Le bioxyde de plomb PbO_2 constituent les composés essentiels de l'électrode positive des accumulateurs au plomb. Elles se forment au cours de l'oxydation anodique d'une pâte constituée de composés de Pb(II) .

L'étude de la variation de la composition de cette pâte a été faite au cours de sa préparation chimique, puis de son oxydation anodique (première charge de l'accumulateur). La préparation chimique consiste en une attaque à l'air, en présence d'un défaut d'acide sulfurique, d'une poudre sèche d'un mélange basique $\alpha\text{-PbO—Pb}$. Les résultats des analyses montrent que $\alpha\text{-PbO}$ s'hydrate en $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et que le Pb se transforme en une première variété de sulfate de plomb PbSO_4 . Lors de l'oxydation anodique de la pâte (dans un électrolyte contenant un excès de H_2SO_4) $\alpha\text{-PbO}$ et $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont d'abord transformés en une deuxième variété de sulfate de plomb $\beta\text{-PbSO}_4$ qui s'oxyde anodiquement en $\beta\text{-PbO}_2$. Ce n'est qu'ensuite que la première variété PbSO_4 s'oxyde en $\beta\text{-PbO}_2$.

En résumé, $\beta\text{-PbO}_2$, qui est le matériau grâce auquel l'électrode a une forte capacité électrochimique, provient de la transformation de $\alpha\text{-PbO}$ initial. La variété $\alpha\text{-PbO}_2$, grâce à laquelle l'électrode a une bonne conductibilité électronique, provient de la transformation du plomb libre présent initialement dans la poudre sèche.

L'étude des deux variétés $\alpha\text{-PbSO}_4$ et $\beta\text{-PbSO}_4$ sera présentée dans un prochain article.

Summary

The active materials on the positive plates of charged lead—acid batteries are two crystalline forms of lead dioxide $\alpha\text{-PbO}_2$ and $\beta\text{-PbO}_2$. Their formation takes place during the anodic oxidation of a paste containing a mixture of $\alpha\text{-PbO}$ and $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Chemical and X-ray diffraction analysis of the composition of the paste during its chemical preparation and its anodic oxidation show that two varieties of lead sulphate are involved. The chemical preparation of Pb(II) paste consists in an attack of a basic character dry powder $\alpha\text{-PbO}$ and lead by air and sulphuric acid solution. In this stage, free lead is transformed to the first lead sulphate variety $\alpha\text{-PbSO}_4$, while $\alpha\text{-PbO}$ undergoes a hydration reaction to $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. During the anodic oxidation of paste PbO and $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ undergo attack by sulphuric acid to a second variety of lead sulphate, which is oxidized to $\beta\text{-PbO}_2$. Then the first variety is oxidized to

α -PbO₂. In brief, β -PbO₂, which is the electrochemically active material of the positive electrode, is the result of the transformation of the crystal α -PbO, while β -PbO₂ which gives good electronic conductivity to this electrode results from the transformation of the free lead present in the dry powder.