

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté par :

Mr : HAMZA BEZZI

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie électrochimique

Thème

Utilisation du sulfate de plomb comme matériau
d'électrode positive pour accumulateur au plomb.

Soutenu le : .../.../2012.

Devant le Jury

PRESIDENT	M ^f N.CHELALI	Professeur	UFA. B.B.A
RAPORTEUR	M ^f L.ZERROUAL	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEUR	M ^f F.NAAMOUNE	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEUR	M ^f R.FITAS	Professeur	UFA. SETIF

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des Solides (LEES), Department de Génies Des Procédés, Facultés Des Sciences de L'ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif, et au Laboratoire de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie (ENPEC) de Sétif.

Je tiens à remercier Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier Pr N. Chelali pour m'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement le Pr L. Zerroual mon encadreur pour ces précieux conseils son suivi continu et son inestimable aide. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail.

Je remercie tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profondes gratitudes.

Je tiens à remercier vivement Mr. Pr. Makhloufi et Mr. Pr Saidani pour leurs aides au niveau du Laboratoire de Chimie Industrielle Université de Bejaïa.

Je tiens à remercier vivement M^{elle} M. Foudia pour leurs aides et leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier toute l'équipe du Laboratoire de L'ENPEC de m'avoir accepté au niveau de leur entreprise et de m'avoir aidé.

Je remercie aussi l'équipe du Laboratoire d'Electrochimie des Solides et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents qui m'ont soutenu chaque instant de ma vie.

Ma chère femme

Ma grande mère.

Tous mes chers frères.

Toutes mes sœurs.

Toute ma famille de près et de loin.

Mes oncles : Ali, Youcef, Rafik,

Mes chers professeurs :

*Mrs : Zerroual, Zouaoui, Fitas, Kharmouche, Ziadi, Sibous, Benchikfi, Douadi, Ourari,
Ouari, et Nesakfi.*

Mmes : Keraguel, Guessoum, Chouder et à tous nos chers professeurs.

Mes chers amis :

*T. Hosni, toufik, hocine zagret, nacer, raouf, yacine khalfi, adel, walid, sofianne, Koussa,
Ibrahim, abdellatif, fouez, boubaker, rachid, mokhtar*

Toute la promotion de génie des procédés.

HAMZA. BEZZI

SOMMAIRE

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique.....	2
<i>I-1) Généralité sur les batteries au plomb :</i>	<i>2</i>
<i>I-2) Définition d'un accumulateur au plomb:</i>	<i>4</i>
<i>I-3) Description et constitution:.....</i>	<i>4</i>
<i>I-4) Principe de fonctionnement de la batterie au plomb :</i>	<i>5</i>
<i>II) Préparation industrielle des plaques positives et négatives de l'accumulateur au plomb</i>	<i>7</i>
<i>II-1) Préparation de la poudre :</i>	<i>9</i>
<i>II-2) Préparation de la grille :.....</i>	<i>9</i>
<i>II-3) Préparation de la matière active et empattage des grilles :.....</i>	<i>9</i>
<i>II-4) Cuisson des plaques empâtées (curing):.....</i>	<i>9</i>
<i>II-5) Formation électrochimique:.....</i>	<i>10</i>
<i>II-6) Mise en élément des plaques et finition de l'accumulateur :</i>	<i>10</i>
<i>III) Généralité sur le plomb, ses oxydes et sulfates:</i>	<i>10</i>
<i>III -1) Le plomb:</i>	<i>10</i>
<i>III -2) Le monoxyde de plomb :.....</i>	<i>11</i>
<i>III -3) Le bioxyde de plomb PbO₂ :.....</i>	<i>12</i>
• La forme (α PbO ₂):	13
• La forme (β PbO ₂) :	13
<i>III-4) Le sulfate de plomb.....</i>	<i>14</i>
<i>III-7) Les sulfates basiques du plomb.....</i>	<i>15</i>
<i>III-5) Synthèse bibliographique sur le bioxyde de plomb :.....</i>	<i>16</i>

III -4) Activité électrochimique des bioxydes de plomb :	18
--	----

Chapitre II : Etude expérimentale et technique de caractérisation physico-chimique et électrochimique..... 22

II-1) Préparation et caractérisation des échantillons :	22
---	----

II-1-1) Plaques sulfatées	22
---------------------------------	----

a) Analyse par diffraction R-X.....	22
-------------------------------------	----

b) Détermination de l'eau de structure :	22
--	----

II-1-2) Formation des plaques:	23
--------------------------------------	----

a)Analyse par diffraction R-X	23
-------------------------------------	----

b) L'analyse chimique	24
-----------------------------	----

c)Détermination de la capacité	24
--------------------------------------	----

II-1-3) Formation des plaques usées.....	24
--	----

a) Analyse par diffraction R-X.....	24
-------------------------------------	----

b) Détermination de l'eau de structure :	24
--	----

c)Détermination de la capacité	25
--------------------------------------	----

II-2) Technique expérimentales physico-chimiques utilisées :	25
--	----

II-2-1) Diffraction aux rayons-X :	25
--	----

II-2-2) Technique d'absorption atomique :	26
---	----

II-2-3) Méthode chimique d'analyse de PbO_2 :	27
---	----

II-2-3-a) Détermination du bioxyde de plomb par titrage :	27
---	----

II-2-3-b) Détermination du pourcentage de sulfates de plomb $PbSO_4$ par photométrie : ...	27
--	----

II-4) Technique chronopotentiométrique	28
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions..... 29

III-1) Influence du temps d'immersion de la plaque non formée positive dans l'acide 1,40 sur sa composition chimique :	29
--	----

<i>III-1-1) Caractérisation de la plaque positive non formée.....</i>	<i>29</i>
<i>III-1-1-a)Analyse aux rayons-X</i>	<i>29</i>
<i>III-1-1-b) Analyse chimique.....</i>	<i>29</i>
<i>III-1-2) Caractérisation de la plaque sulfatée</i>	<i>30</i>
<i>III-1-2-a) Analyse aux rayon-X</i>	<i>30</i>
<i>III-1-2-a)Analyse chimique.....</i>	<i>30</i>
<i>III-2) Caractérisation des masses formées.....</i>	<i>31</i>
<i>III-2-1) Influence de la composition chimique des masses non formées sur la composition et la capacité de celle formée.....</i>	<i>31</i>
<i>III-2-1-a) Résultats de l'analyse chimique:</i>	<i>31</i>
<i>III-2-1-b) Analyse aux rayons-X.....</i>	<i>32</i>
<i>➤ Calcul de la taille des grains :</i>	<i>34</i>
<i>III-2-1-b) Résultats de l'analyse chimique:</i>	<i>34</i>
<i>III-2-1-c Résultats d'analyse thermogravimétrique.....</i>	<i>34</i>
<i>III-2-1-d) Résultats de la décharge chronopotentiométrique.....</i>	<i>35</i>
<i>III-2-2) Influence de la nature de l'électrolyte sur la composition et la capacité des plaques usées.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2-2-a) : Résultats d'analyse par diffraction aux rayons X :</i>	<i>37</i>
<i>➤ Calcul de la taille des grains :</i>	<i>39</i>
<i>III-2-2-b) Teneur en eau.....</i>	<i>39</i>
<i>III-2-2-c) Etude de la réactivité électrochimique des masses usées</i>	<i>39</i>
<i>III-3) Paramètres influant la capacité de la masse positives :</i>	<i>41</i>
Conclusion générale.....	42
Références bibliographiques	43

Liste des figures

- Figure (I-1):** Influence de la profondeur et le nombre de cycles de décharge sur la durée de vie des batteries.
- Figure (I-2):** Variation de la ddp en fonction de la densité de l'électrolyte.
- Figure (I-3):** (a) Cas de décharge (augmentation de la teneur en eau dans l'électrolyte consommation des sulfates), (b) cas de charge (augmentation de la teneur en H₂SO₄ consommation de l'eau).
- Figure (I-4):** Schéma représentatif des étapes de fabrication d'une batterie.
- Figure (I-5):** (α PbO) tétragonal.
- Figure (I-6):** (β PbO) orthorhombique.
- Figure (I-7):** Structure orthorhombique de α -PbO₂.
- Figure (I-8):** Structure quadratique de β -PbO₂.
- Figure (I-9):** Analyse thermogravimétrique de la masse non formée.
- Figure (I-10):** Analyse thermogravimétrique de la masse formée.
- Figure (II-1):** Cellule de formation des plaques.
- Figure (II-2):** Montage de l'étude électrochimique à trois électrodes.
- Figure (III-1-a):** Spectre R-X de la plaque positive non formée.
- Figure (III-1-b):** Spectre de diffraction au R-X de la masse non formée immergée dans l'acide sulfurique 1,40 pendant des temps différents.
- Figure (III-1-c):** Taux de sulfate dans la masse non formée en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique 1,40.
- Figure (III-2-a):** Spectre de diffraction R-X de la plaque sulfatée formée dans H₂SO₄ 1,05.
- Figure (III-2-b):** Spectre R-X de la plaque non formée ; formée dans H₂SO₄ 1,05.
- Figure (III-2-d):** teneur en eau dans les différentes masses formées.
- Figure (III-2-e):** Courbes de décharge des différentes masses formées.
- Figure (III-2-f):** Spectre de diffraction R-X de la plaque usée.
- Figure (III-2-g):** Spectre de diffraction R-X de la plaque usée formée dans H₂SO₄ 1,05.
- Figure (III-2-h):** Spectre de diffraction R-X de la plaque usée formée dans NaOH 12 g /l.
- Figure (III-2-k):** Capacité de décharge des différentes plaques usées.
- Figure (III-3-a):** Variation de la capacité en fonction de la teneur en eau de structure et de la taille des grains.

Liste des tableaux

- Tableau (I-1):** Chronologie de développement de la batterie au plomb.
- Tableau (I-2):** Différents caractères physico-chimiques du plomb et bioxyde de plomb.
- Tableaux (I-3):** Densités et volumes molaires des composés de plomb.
- Tableau (II-1):** Programme de formation électrochimique des plaques.
- Tableau (III-1-b):** Composition chimique de la plaque positive non formée.
- Tableau (III-2-c):** Analyse chimique des plaques formées.
- Tableau (III-2-a):** Résultats de l'analyse R-X différents phases dans la masse formée.
- Tableau (III-2-b):** Résultats de l'analyse R-X taille des grains de différentes phases.
- Tableau (III-2-c):** Analyse chimique des plaques formées.
- Tableau (III-2-e):** valeurs de la capacité de décharge en mAh des différentes masses formées.
- Tableau (III-2-f):** Résultats de l'analyse R-X des différentes phases dans les masses usées.
- Tableau (III-2-g):** Taille des grains de différentes phases des masses usées.
- Tableau (III-2-h):** Résultats des Teneurs en eau des différentes masses usées et formées.
- Tableau (III-2-i):** Valeurs des capacités de décharge en mAh des différentes masses usées.

Introduction générale

Introduction générale

La technologie des batteries est la plus répandue comme système de stockage d'énergie électrique. Elle a beaucoup évolué, elle est aujourd'hui performante et peut équiper le véhicule électrique malgré son poids élevé et son rendement bas, elle est la moins coûteuse par rapport à d'autres systèmes existants sur le marché.

Le bioxyde de plomb joue un rôle principal dans la durée de vie de la batterie au plomb.

Dans ce présent travail on s'intéresse en premier lieu à l'étude de l'influence du matériau de base de l'électrode positive sur la composition des plaques formées et leurs capacités électrochimiques.

Dans une deuxième partie de ce travail on étudie l'influence de la nature de l'électrolyte de recharge sur la composition des plaques utilisées.

Le présent manuscrit est structuré sous forme de trois chapitres. Le premier consiste en une étude bibliographique sur les accumulateurs au plomb, les oxydes, les sulfates de plomb, et les techniques utilisés pour le développement de la batterie au plomb.

Dans le chapitre II nous présenterons la partie expérimentale concernant la synthèse et la formation des différentes plaques et les techniques expérimentales utilisées.

En fin le chapitre III rassemble les résultats obtenus après caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des différentes masses.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Chapitre I: Etude bibliographique

I-1) Généralité sur les batteries au plomb :

La batterie au plomb est un réacteur électrochimique là où l'énergie chimique se transforme en énergie électrique, depuis son invention en 1859 par Raymond Gaston Plante; elle est la plus répandue dans l'usage automobile grâce à son prix relativement bas et sa bonne capacité de charge aussi la densité d'énergie stockée qui atteint jusqu'à 40wh/kg, son inconvénient majeur est qu'elle est lourde et sa production génère des sous produits toxiques nocives pour l'environnement tels que les sels de plomb et ses dérivés. Depuis son invention la batterie au plomb a connu plusieurs développements soit en terme d'efficacité ou de différents constituants qui entrent dans sa fabrication. Le tableau suivant montre la chronologie de développement de la batterie au plomb [1]:

Tableau (1-1): Chronologie de développement de la batterie au plomb.

Année	Développeur	Evénement
1960	Planté	Première batterie au plomb en feuilles de plomb comme matières actives immergées dans de l'acide sulfurique 10 %.
1881	Faure	Feuilles de plomb comme électrode négative et oxyde de plomb avec de l'acide sulfurique sur des feuilles en plomb comme pôle positif.
1881	Sellon	Invention de la grille à base d'alliage plomb-antimoine.
1882	Brush	Plaquage mécanique d'oxyde de plomb sur plomb comme support.
1882	Gladstone et Tribbs	La théorie de la réaction de double sulfatation de la batterie acide au plomb. $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
1883	Tudor	Mélange d'oxyde de plomb-plomb appliqué sur la grille pré traitée selon la méthode de Planté.
1886	Lucas	Plaque de plomb formée dans une solution de chlorate et perchlorate.
1890	Woodward	La première électrode tubulaire.
1935	Haring et Thomas	La grille à base d'alliage plomb-calcium.
1935	Hamer et Harned	Preuve expérimentale de la théorie de double sulfatation.
1956	Bode et Voss	Éclaircissement des propriétés des deux formes cristallines de PbO_2 (alpha et bêta)

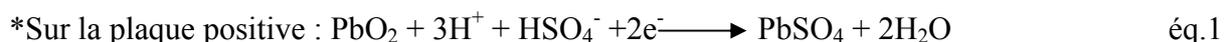
Les domaines d'utilisation de la batterie au plomb acide sont très divers : dans le domaine automobile, la télécommunication, l'éclairage, le stockage de l'énergie électrique photovoltaïque et éolienne.

La batterie au plomb est une série d'éléments capables une fois chargés, de fournir chacun deux volts [2]. Chaque élément est constitué d'une alternance de plaques positives et négatives séparées les unes des autres par des pochettes poreuse qui laissent passer les ions et évitent le court-circuit. Le séparateur est généralement à base de fines feuilles en plastique poreuses ou bien de fibres de verre. Toutes les plaques de même polarité sont connectées en parallèle, et plongées dans un bac en polypropylène rempli de solution d'acide sulfurique.

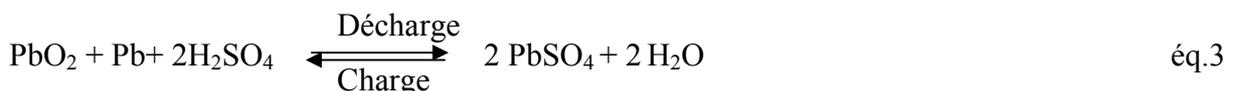
Les batteries au plomb diffèrent selon le nombre d'éléments en terme de capacité de charge et de tension, plus le nombre d'éléments reliés en parallèle est grand plus la capacité est grande et plus le nombre d'éléments reliés en série est grand plus la tension entre les bornes est élevée. On trouve des batteries de 12, 24, 36 et 48 Volts ayant une capacité de charge allant de quelques dizaines jusqu'à des milliers d'ampère heures [1].

L'énergie fournit par la batterie est assurée par la matière contenue sous forme de pâte dans les grilles en alliage de plomb. Les plaques positives à base de bioxyde de plomb PbO_2 . Dans les plaques négatives le plomb doux spongieux constitue la matière active.

On peut citer les deux réactions électrochimiques ainsi que la réaction bilan expliquant la conversion chimique qui ont lieu lors de la décharge de la batterie [2] :



La réaction globale s'écrit alors selon l'équation (3) :



La durée de vie d'une batterie est essentiellement liée à la qualité de l'électrode positive. Plusieurs travaux de recherches ont montré que la durée de vie diminue graduellement avec le nombre de cycle charge décharge et aussi avec la profondeur de décharge dans chaque cycle comme le montre la figure (I-1) suivante :

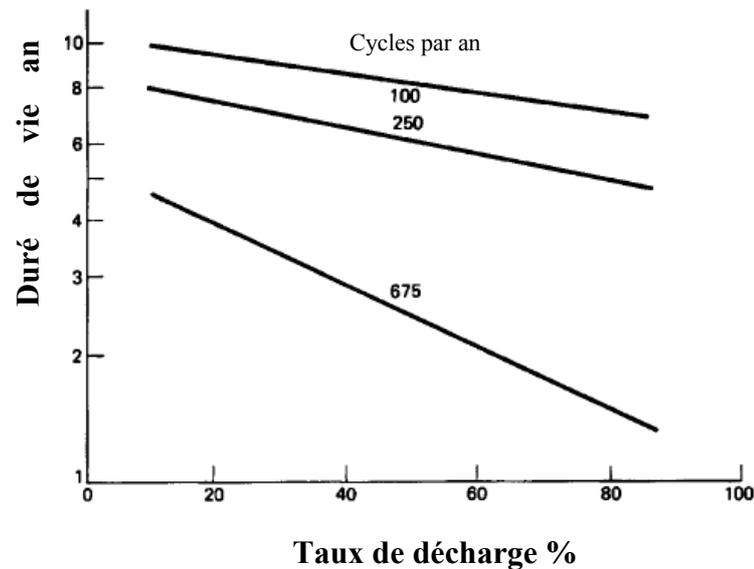


Figure (I-1) : Influence de la profondeur et le nombre de cycles de décharge sur la durée de vie des batteries [1].

La perte de capacité de la batterie est due à plusieurs paramètres [2]; on cite:

- 1- La désintégration de la masse active due à la corrosion des grilles.
- 2- La diminution de la surface active due aux changements morphologiques au cours des cycles charge décharge.
- 3- Le mauvais contact entre les particules de la masse active due à la formation d'une pâte isolante.
- 4- La conversion de la masse active en espèces électrochimiquement inactives.

On peut dire que la quantité de PbO_2 actif est un facteur majeur dans la durée de vie de l'accumulateur au plomb [3].

I-2) Définition d'un accumulateur au plomb:

C'est un générateur électrique qui sert à transformer l'énergie chimique d'un système en énergie électrique. Dans le cas particulier de l'accumulateur au plomb le couple oxydo-réducteur est le bioxyde de plomb-plomb dans une solution d'acide sulfurique.

I-3) Description et constitution:

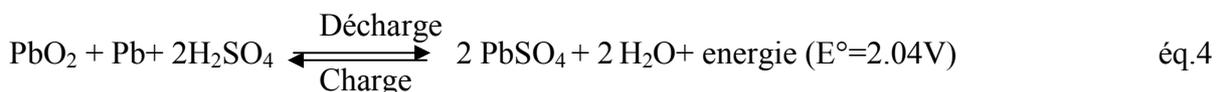
L'accumulateur au plomb est constitué d'un ensemble d'éléments composé chacun d'une plaque positive, d'un séparateur poreux, et d'une plaque négative immergée dans une solution d'acide sulfurique. L'ensemble des éléments est contenu dans un bac en polypropylène.

- Les électrodes positives sont des grilles en plomb antimoineux dont les alvéoles sont remplies d'une pâte poreuse de bioxyde de plomb comme matière active, dans les batteries de démarrage classique on trouve six compartiments dans le bac chacun contient de quatre à six plaques positives. Une batterie totalise de vingt quatre à trente six plaques positives.
- Les électrodes négatives sont des grilles en plomb antimoineux dont les alvéoles sont remplies d'une pâte de plomb spongieux.
- Les séparateurs sont des feuilles fines poreuses en matière plastique comme le PVC, le PP ou fibreuse comme les fibres de verre, ils servent à séparer les électrodes de polarités différentes pour éviter tout court-circuit et régularisent le déplacement des ions.
- L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique pur dans l'eau déminéralisée de densité égale environ 1.26-1.28 ce qui correspond à une concentration massique de 30 à 32%.

Les batteries courantes sont montés dans un bac de six à douze compartiments, les éléments sont connectés en série puis soudés. Ils sont capables de délivrer un courant intense lors du démarrage qui varie de 450 à 800 A [4]. La batterie est fermée par un couvercle en PP, assemblé avec le bac par thermo-soudage.

I-4) Principe de fonctionnement de la batterie au plomb :

Lorsqu'on plonge une plaque positive et une plaque négative dans une solution d'acide sulfurique on peut détecter l'apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre les deux plaques, si on connecte les deux électrodes à une résistance électrique elles débitent un courant électrique. Alors les deux plaques immergées dans l'acide forment une sorte de génératrice de courant. Les conversions chimiques au cours des cycles charge décharge sont résumées dans la réaction bilan ci-dessous:



Ces réactions sont réversibles, c'est pourquoi un accumulateur peut être chargé et déchargé plusieurs fois [5].

Le potentiel entre les bornes des deux électrodes en circuit ouvert d'un élément chargé varie en fonction de la température et aussi en fonction de la densité de l'électrolyte. La

relation suivante donne la variation du potentiel en circuit ouvert avec la concentration de l'acide sulfurique à 25 °C.

$$E = 2.047 + (RT/F) * \text{Log} (\alpha \text{H}_2\text{SO}_4 / \alpha \text{H}_2\text{O}) \quad \text{éq.5}$$

Où:

E: représente le potentiel en circuit ouvert.

R : la constante des gaz parfait (8.31J/KMol).

T : la température en Kelvin.

F : la constante de faraday (96486,60C/eqg).

α : l'activité des espèces (acide sulfurique et l'eau) .

En arrête la décharge lorsqu'on mesure 1.75 V entre les bornes de l'élément pour une décharge profonde la valeur de potentiel atteint la valeur de 1V.

La densité de l'électrolyte varie en fonction de l'état de charge d'une batterie elle diminue en cas de décharge et augmente dans le cas inverse. La diminution et l'augmentation de la densité de l'électrolyte est due à la consommation de l'eau en cas de charge ce qui augmente la teneur en acide sulfurique et à la libération de l'eau et la formation du sulfate dans le cas inverse. La figure (I-2) suivante montre la variation du potentiel à vide avec la densité d'électrolyte [1]:

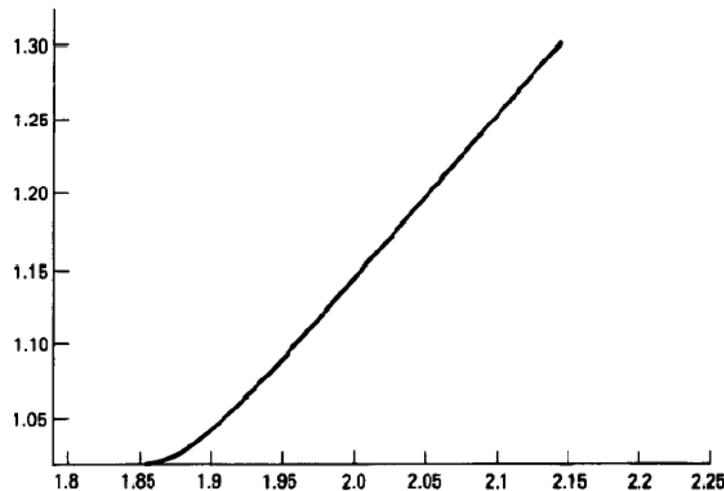


Figure (I-2) : Variation de la ddp en fonction de la densité de l'électrolyte.

On peut schématiser le cas de charge et décharge comme suit :

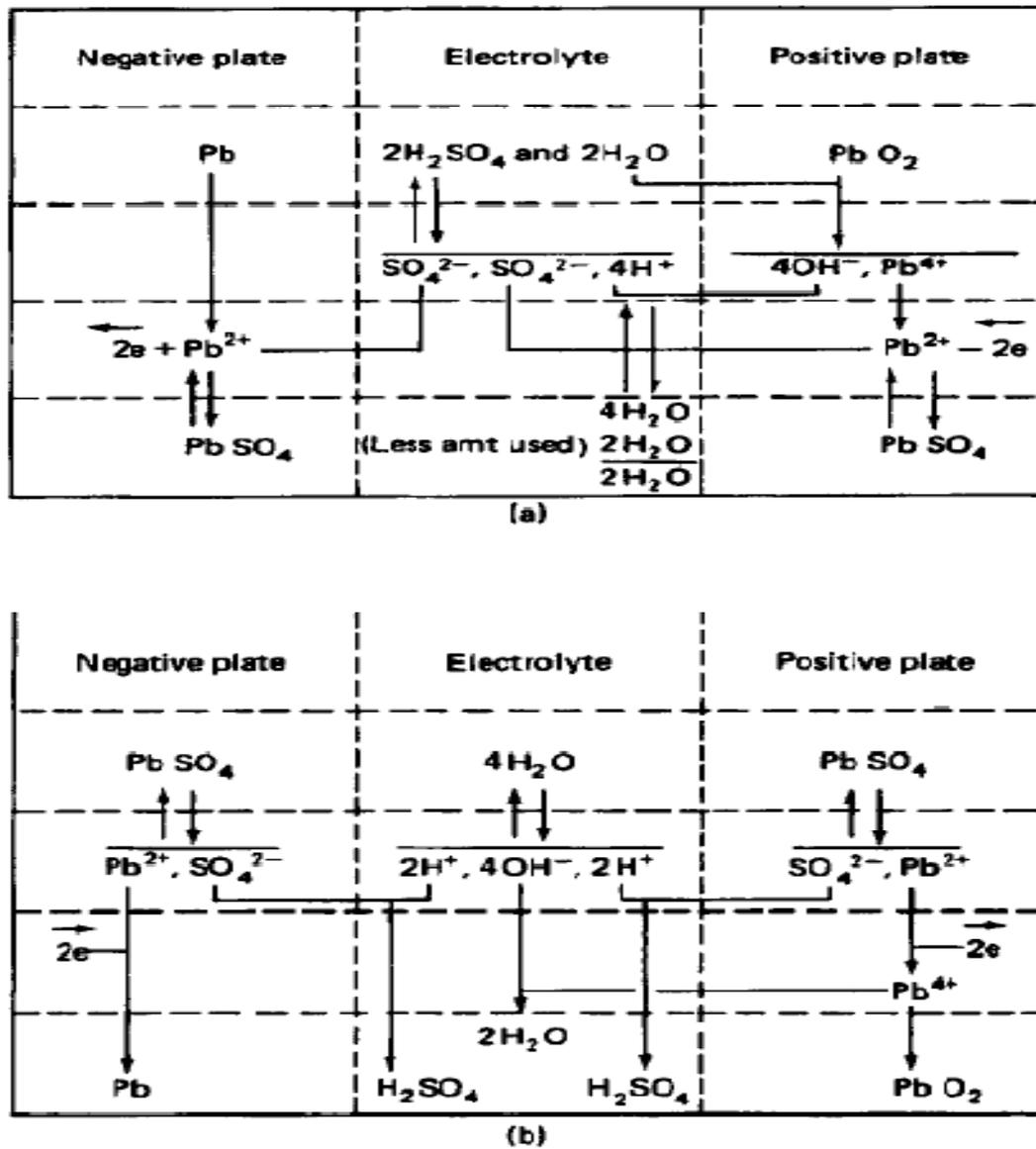


Figure (I-3) : (a) Cas de décharge (augmentation de la teneur en eau dans l'électrolyte consommation des sulfates), (b) cas de charge (augmentation de la teneur en H₂SO₄ consommation de l'eau).

II) Préparation industrielle des plaques positives et négatives de l'accumulateur au plomb

La préparation industrielle des plaques se fait suivant les étapes illustrées sur la figure (I-4) suivante :

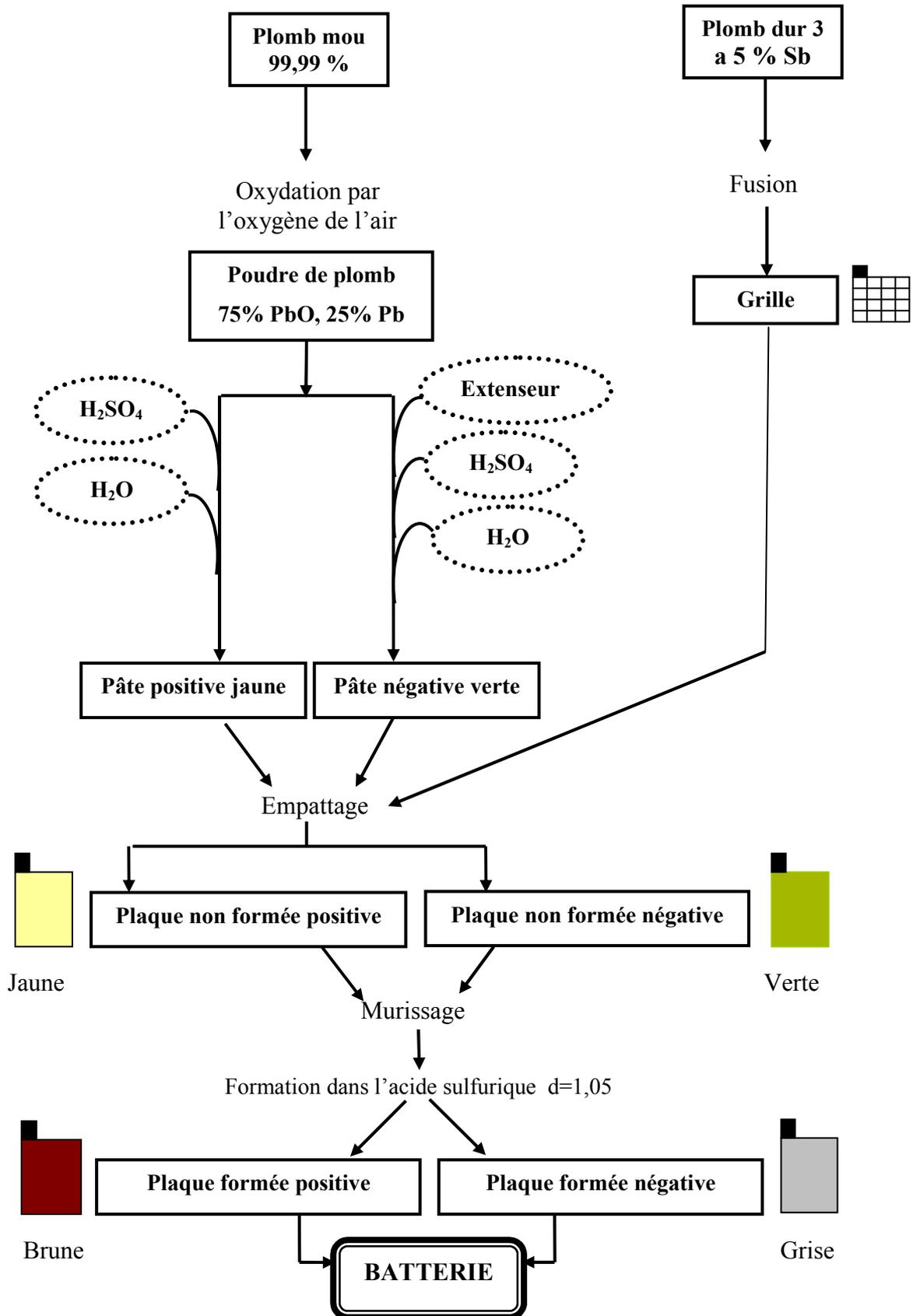


Figure (I-4) : Schéma représentatif des étapes de fabrication d'une batterie.

II-1) Préparation de la poudre :

L'obtention de la poudre se fait par un procédé appelé «Ballmilling» qui consiste à broyer à l'air des billes de plomb pur 99.9%, le plomb subit une oxydation et se transforme en PbO, l'opération s'effectue de sorte que 75% de plomb seulement se transforme en PbO, le reste est du Pb métallique. La teneur poudre en plomb ne doit pas dépassé la valeur de 30 % dans le mélange. La réaction d'oxydation s'écrit comme suit:



La réaction décrite précédemment est une réaction exothermique, il est donc nécessaire de refroidir pour maintenir la température constante à 110 °C.

II-2) Préparation de la grille :

La grille est l'élément de base dans la fabrication des électrodes positives et négatives. Le choix du métal de la grille est très limité et le Pb est presque le seul métal qui supporte les conditions hautement corrosives de l'acide sulfurique. La plupart des grilles commercialisées de nos jours sont à base de Pb-Sb (4-18%) qui contiennent de petites quantités de cuivre, d'arsenic et d'étain ou à base d'alliage Pb-Ca (0,6-1%).

II-3) Préparation de la matière active et empattage des grilles :

La poudre obtenue est mélangée à l'air avec de l'eau distillée et l'acide sulfurique 1,40, la réaction est exothermique, la température du mélange atteint 70°C, un refroidissement par ventilation est nécessaire. La pâte obtenue subit un coulage par pression sur les grilles qui jouent le rôle à la fois d'un support et d'un conducteur électrique.

II-4) Cuisson des plaques empâtées (curing):

Le curing est un procédé industriel qui s'effectue en deux étapes successives, dans la première on expose les plaques empâtées dans une atmosphère humide (le taux d'humidité avoisinant 100%), à une température de 65°C pendant 24h, puis elles sont séchées à la même température pendant 24 h. Les effets de ces deux opérations sur la structure microscopique des plaques sont très diverses et complexes selon plusieurs auteurs [2,6,7], le curing contribue alors pour :

- 1- L'augmentation de la porosité de la plaque ce qui augmente la surface de contact entre la matière active et l'électrolyte.
- 2- La diminution de la quantité de plomb métallique dans la plaque qui va subir une oxydation en PbO.
- 3- La consistance de la masse active.
- 4- L'amélioration du contact grille-pâte.

II-5) Formation électrochimique:

Les plaques dites cuites sont montées en alternance dans des bacs contenant de l'acide sulfurique de densité 1,05. Un courant continu est imposé selon un programme de charge relatif à chaque type de plaque. La température de l'électrolyte et la densité de l'électrolyte augmentent progressivement au cours de la formation. L'opération se poursuit jusqu'à la conversion de la masse active en PbO₂ dans les plaques positives et en Plomb spongieux dans les négatives.

A la fin de la formation, les plaques sont rincées avec de l'eau courante pour éliminer l'acide sulfurique en excès. Les plaques positives sont séchées à l'air, alors que les plaques négatives sont séchées sous vide ou atmosphère inerte pour éviter toute oxydation en PbO.

II-6) Mise en élément des plaques et finition de l'accumulateur :

Les plaques après formation et séchage sont reliées selon leur polarité en parallèle pour chaque élément les positives avec les positives, les négatives avec les négatives, séparées par un séparateur poreux et immergées dans de l'acide sulfurique de densité 1.28. On distingue des accumulateurs de 45,70 et 150 Ah et plus. Les éléments de chaque compartiment sont reliés en suite en série alors on trouve six à douze compartiments pour chaque batterie ce qui correspond à des batteries de 12 et 24V. Après soudage des éléments d'une façon convenable, le bac est recouvert par un couvercle en plastique thermo-soudé, la batterie est emballée étiquetée et ensuite stockée pour la vente.

III) Généralité sur le plomb, ses oxydes et sulfates:

III -1) Le plomb:

Le plomb est un élément chimique de la classe (IV) dans le tableau périodique de numéro atomique 82 et de masse atomique de 207,19 g/mole, sa structure cristalline est

cubique centrée dont le paramètre de maille est de $a = 4,939 \text{ \AA}$. C'est un métal de couleur grise bleuâtre relativement dense de densité 11,34. Il est ductile, mou, sa température de fusion est de 327.46°C et sa température d'ébullition est de 1726.39°C . Le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, il est susceptible de prendre dans ces composés les valences +2 et +4 [8,9].

On prépare le plomb par calcination de la Galène, son minerai le plus abondant à une température de 100°C en présence d'oxygène de l'air ce qui résulte la formation de l'oxyde PbO et le dioxyde de soufre SO_2 . L'oxyde obtenu subira une réduction chimique par le coke dans un haut fourneau, les réactions ayant lieu sont présentées comme suit :



La matière liquide obtenue contient diverses impuretés, le cuivre, l'arsenic, l'antimoine, quelques traces d'or, d'argent et de bismuth. On élimine le cuivre par précipitation sous forme métallique à une température légèrement supérieure à celle du plomb, l'extraction d'or, bismuth et d'argent s'effectue par l'ajout du zinc qui les dissout. L'antimoine, l'arsenic l'étain se précipitent par oxydation sous forme de leurs oxydes.

A la fin on obtient un mélange binaire qui contient du plomb et du zinc avec ses impuretés. Une purification est nécessaire pour avoir du plomb pur soit par distillation sous vide soit par électroaffinage. On met le plomb qui contient des impuretés comme anode soluble et on le dépose pur sur un substrat. Le tout immergé dans un électrolyte qui contient des sels de Pb^{+2} solubles comme $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{SiF}_6)$, de cette façon on obtient du plomb très pur avec un taux de pureté de 99.99% [10].

III -2) Le monoxyde de plomb :

C'est un oxyde de caractère amphotère, le plomb est à une valence +2, il se trouve sous deux formes cristallines la première est stable jusqu'à 488.5°C elle est quadratique c'est la forme (α PbO) de couleur rouge. Au delà de la température de 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 refroidit l'oxyde à 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 température [2].

Les structures sont montrées par les figures (I-5) et (I-6) suivantes :

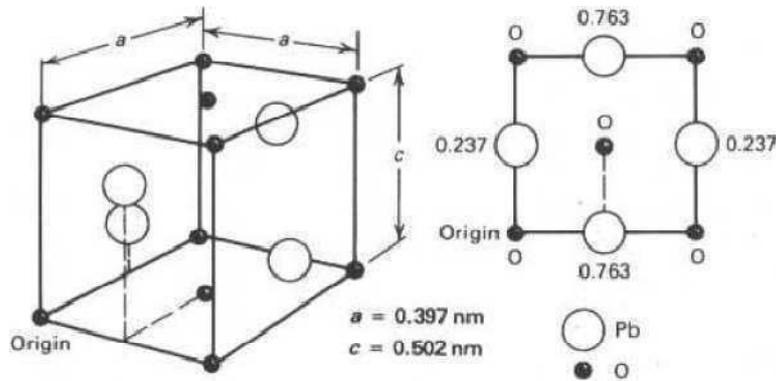


Figure (I-5) : (α PbO) tétragonal.

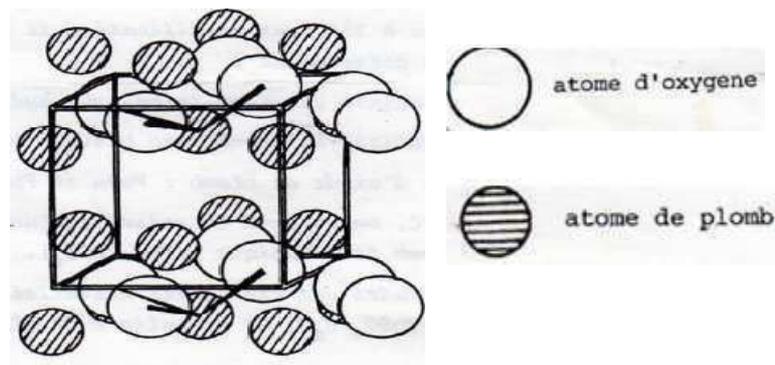


Figure (I-6): (β PbO) orthorhombique.

III -3) Le bioxyde de plomb PbO_2 :

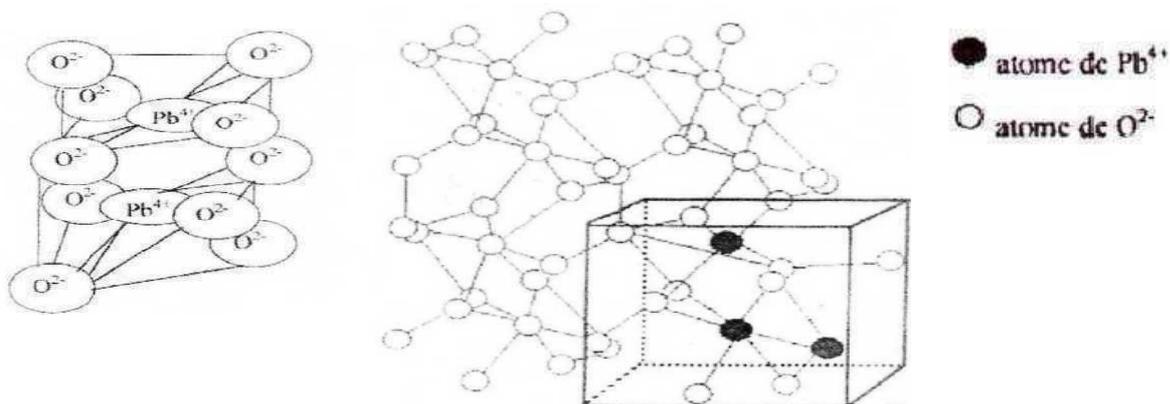
C'est un oxyde avec une valence +4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique (αPbO_2), la deuxième est quadratique (βPbO_2), il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie chimique par l'utilisation d'un oxydant tel que le chlore ou l'hypochlorite, aussi par voie électrochimique c'est l'anodisation du plomb en milieu acide sulfurique .

L'oxyde PbO_2 présente toujours un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brun-noir du PbO_2 . Il a une conductivité électrique qui atteint ($10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), la faible stabilité thermique de PbO_2 , qui se décompose dès 400 °C sous pression

d'oxygène d'une atmosphère en minium Pb_3O_4 , explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [11].

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb que contient la masse active dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par la méthode de diffraction RX, on peut voir les deux différentes formes et le positionnement des atomes du plomb et d'oxygène dans les mailles comme suit :

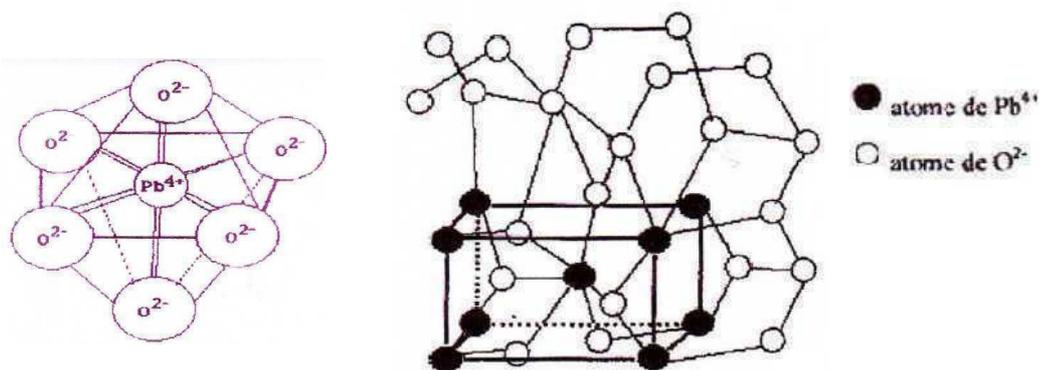
- **La forme (αPbO_2):** qui cristallise dans le réseau orthorhombique, dont les paramètres de maille sont : $a = 4,977 \text{ \AA}$, $b = 5,949 \text{ \AA}$ et $c = 5,444 \text{ \AA}$. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O^{2-} . Les six distances, Pb-O sont comprises entre 2,15 et 2,18 \AA , chaque oxygène est au sommet d'une Pyramide triangulaire dont les trois autres sommets sont les trois atomes du plomb. Voir la figure (I-7) suivante :



Positionnement des groupements Pb - O dans la maille de $\alpha \text{ PbO}_2$

Figure (I-7) : Structure orthorhombique de $\alpha\text{-PbO}_2$.

- **La forme (βPbO_2) :** elle cristallise dans le réseau quadratique, dont les paramètres de maille sont : $a = 4,27$ 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 comprise entre 2,15 et 2,16 \AA , voir la figure (I-8) suivante :



Positionnement des groupements Pb-O dans la maille de β -PbO₂

Figure ((I-8)) : Structure quadratique de β -PbO₂.

Le tableau suivant montre les différentes propriétés du plomb et bioxyde de plomb [1]:

Tableau (I-2) : Différents caractères physico-chimiques du plomb et bioxyde de plomb.

Propriété	Pb	α -PbO ₂	β -PbO ₂
Poids moléculaire (g/mol)	207,2	239,19	239,19
Composition	–	PbO:1.94–2.03	PbO:1.87–2.03
Forme cristalline	Cubique face centrée	Orthorhombique	quadratique
Les paramètres de maille (nm)	a=0,4949	a= 0,4977 b= 0,5948 c= 0,5444	a= 0.491–0.497 c= 0.337–0.340
Densité g/cm ³ (par RX) théorique	11,34	9,80	≈9,80
Densité mesurée à 20 °C	11,34	9,10-9,40	9,10-9,40
Capacité calorifique molaire (cal/deg.mol)	6,80	14,87	14,87
Capacité calorifique massique (cal/g)	0,0306	0,062	0,062
Résistivité électrique en $\mu\Omega/cm$ a 20°C	20	100.000	–
E° à 4.4M H ₂ SO ₄ , 31.8 °C (Volt)	0,356	≈1,709	≈1,692
Point de fusion (°C)	327,40	–	–

III-4) Le sulfate de plomb

L'anglésite est un minéral composé de sulfate de plomb naturel PbSO₄, elle cristallise dans le système orthorhombique avec quatre groupements PbSO₄ par maille c'est la seule

variété signalée dans les fiches A.S.T.M. Les paramètres de maille correspondants à cette phase sont :

$$A = 6,9575, b = 8,4763 \text{ et } c = 5,3982 \text{ \AA}$$

III-7) Les sulfates basiques du plomb

La préparation des sulfates basiques de plomb a fait l'objet de plusieurs études [35]. Ces sulfates présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes, dépendants du mode de préparation, de la température, de la variété d'oxyde PbO utilisé, et du pH du milieu.

Une étude cristallographique faite par diffraction R-X sur les pâtes d'oxydes, les sulfates basiques de plomb préparés à 35°C par acidification de PbO par une solution diluée de H₂SO₄ a montré la présence de

- Cristaux de sulfates de plomb tribasique hydraté (3PbO.PbSO₄.H₂O).
- Cristaux de sulfate de plomb monobasique (PbO.PbSO₄).

Pour une température de 80 °C, on observe la présence d'une troisième variété de cristaux, sulfate de plomb tétrabasique (4PbO.PbSO₄).

De nombreuses études ont été faites essentiellement sur le sulfate de plomb tribasique (3PbO.PbSO₄.H₂O), et le sulfate de plomb tétrabasique (4PbO.PbSO₄). Le sulfate tribasique de plomb cristallise dans un système triclinique avec une molécule d'eau de structure qui disparaît après chauffage à une température de 300 °C, comme le montre la figure (I-9) suivante [36]:

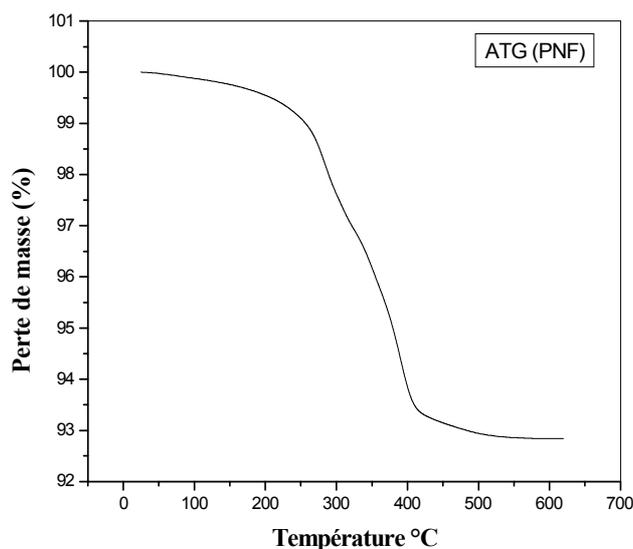


Figure (I-9) : Analyse thermogravimétrique de la masse non formée.

L'obtention d'une forme de ces deux sulfates à partir d'une autre, se fait à une température bien définie dans un milieu riche en vapeur d'eau [37]. Selon les auteurs ayant travaillé la question, l'oxydation électrochimique de l'une ou l'autre de ces sulfates conduit à des produits de réactions différents.

Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés des composés de plomb.

Tableaux I-3 : Densités et volumes molaires des composés de plomb.

Composés de plomb	Densité (g.cm ⁻³)	Volume molaire en (cm ⁻³ .mol ⁻¹)
PbSO ₄	6,32	48,2
PbO.PbSO ₄	7,02	38,0
3PbO.PbSO ₄ .H ₂ O	6,50	38,0
PbO ₂	9,375	25,15
PbO	11,34	18,27

III-5) Synthèse bibliographique sur le bioxyde de plomb :

Dans le but d'améliorer les performances de la batterie au plomb plusieurs recherches ont été faites afin d'améliorer la réactivité de PbO₂, pour cela différents dopants sont ajoutés à la solution d'acide sulfurique pour être incorporés dans la matière active des plaques positives ceci conduit à la modification de la composition de PbO₂ contenu dans ces plaques.

L'antimoine, l'étain, le magnésium l'aluminium, le chrome sous forme de cations ont été testés. Parmi ces éléments l'antimoine joue un rôle très important dans l'augmentation de la durée de vie des plaques positives. Cependant, son action demeure encore ambiguë. Selon certains auteurs tel que A. C. Simon et Coll. [20], l'antimoine favorise l'adhérence de la matière active. Pour d'autres auteurs [21], sa présence conduit à une formation de texture solide bien définie et donc une capacité stable.

A. Ejjeunne et Coll.[22], pensent que l'antimoine peut croître la réactivité électrochimique de PbO_2 de 30 %. Ce rôle peut être envisagé à partir de possibilités de création soit des groupements OH^- soit des molécules H_2O dans le réseau $\beta\text{-PbO}_2$, ces résultats s'accordent bien avec de nombreux travaux [23].

A. Baggio et Coll.[24], ont démontré le rôle de l'antimoine introduit sous forme Sb_2O_3 lors de la préparation ou lors de l'électro-réduction de la variété $\beta\text{-PbO}_2$ déposée sur un substrat en platine. Dans le premier cas la présence de l'antimoine augmente la quantité de charge anodique, réduit la différence entre les deux variétés α et $\beta\text{ PbO}_2$, alors que dans le deuxième cas et contrairement à A. Ejjeunne et Coll.[22], l'antimoine augmente la passivation de la couche anodique et diminue la quantité de charge.

F. Caldara et Coll.[25], ont fait la même étude que celle de A.Baggio et Coll.[24] en milieu basique et ont observé que l'antimoine incorporé dans le réseau de PbO_2 change sa morphologie, provoque une structure plus régulière, diminue la quantité de charge et augmente le rapport O/Pb pour la variété $\alpha\text{-PbO}_2$ lorsque la concentration des ions Sb^{+3} augmente alors que pour $\beta\text{-PbO}_2$ ce rapport reste constant.

T. Laitines et Coll.[26], trouvent que Pb allié à 12% de Sb influe sur l'oxydation de Pb et la réduction de PbO_2 en augmentant sa passivation et les ions Sb^{+3} ajoutés dans l'électrolyte influent de la même manière.

B. Manahov et D. Pavlov [27], basent leur discussion sur les résultats obtenus ultérieurement [16] et montrent que la présence de l'antimoine à faible concentration (2 à 6%) allié avec le Pb contribuent à la formation d'une couche anodique plus mince que celle formée sur le plomb pur, et entre 12 et 20%, cette couche est plus épaisse et présente moins de fissures et donc une capacité meilleure, en plus Sb^{+3} incorporé dans le réseau cristallin de

PbO₂ augmente l'hydratation de la couche anodique et conduit à la formation des oxydes mixtes de plomb et d'antimoine.

D'autres éléments autres que l'antimoine ont été étudiés dans plusieurs travaux entrepris sur l'amélioration des propriétés électrochimiques de PbO₂. On note les investigations de l'influence d'étain sur la couche anodique formée lors de la polarisation anodique de Pb [28], qui réduit la passivation et augmente la conductivité de PbO₂. L'équipe dirigée par D. Pavlov [29], montrent que les ions Sn⁺³ incorporés dans le réseau de PbO₂ change de vitesse de réactions d'oxydation du Pb et augmente la conductivité électronique de PbO. Voss et Coll.[30], ont constaté que la perte de capacité produite dans les générateurs au plomb peut être récupérée par l'ajout de SnSO₄ à faible quantité dans l'électrolyte. D'autres [31] trouvent que l'étain sous forme SnO₂ inhibe la corrosion des grilles de plomb.

B.K.Mahato et Coll.[32], ont étudié l'influence des traces de Tellure (Te), d'antimoine (Sb), d'arsenic(As), de Cobalt (Co) et de Nickel (Ni) sur les électrodes de Pb et de PbO₂. Ils ont adaptés la technique de balayage linéaire de potentiel pour caractériser les réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de ces électrodes. Leurs résultats étaient favorables à l'effet néfaste du Co, Ni sur le PbO₂. Les mesures de capacité de PbO₂ lors du cyclage [33] montrent que la capacité de PbO₂ en absence d'antimoine augmente avec le nombre de cycles passe par un maximum puis diminue après un certain nombre de cycles, en présence d'antimoine la capacité ne cesse d'augmenter en fonction du nombre de cycles.

Récemment D. Pavlov et Coll.[34], ont étudié les réactions d'échange des ions de l'électrolyte et les particules de PbO₂ et ils ont observé que l'ajout de ces ions dans l'électrolyte causent une amorphisation dans la structure de PbO₂ et par la suite l'électroneutralité change ; dans le cas des cations, leur charge est compensée par les ions H⁺ et dans le cas des anions elle est compensée par les OH⁻.

III -4) Activité électrochimique des bioxydes de plomb :

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge-décharge a été liée depuis longtemps [12] à la diminution des espèces hydrogénées dans PbO₂, entraînant ainsi une transformation de la forme active de PbO₂ en une forme électrochimique inactive. En effet des études de résonance magnétique nucléaire, de spectroscopie de masse et d'analyse chimique ont permis aussi pour S.M. Caulder et A.C.Simon[13] d'établir l'existence des espèces protonées dans le réseau de PbO₂ :

- Deux configurations pour les atomes d'hydrogène sont présentes dont l'échantillon préparé par voie électrochimique.
- Une seule configuration pour celle préparée par voie chimique.

En fonction de ces résultats, ils ont proposé le modèle «hydrogène loss » ou il a été suggéré que la perte de réactivité de PbO_2 est liée à la perte d'hydrogène et par conséquent une perte de capacité s'établit dans l'accumulateur.

En 1983, P.T. Mosely et Coll.[14] ont confirmé par des études de diffraction inélastique de neutrons et de microscopie électronique 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.

T.R. Gavari et Coll.[15], 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.

Sur la base des résultats obtenus par S.M. Caulder et A.C.Simon [12], R. Hill et A.M. Gessel [15], ont montré 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 (non cyclées) ne sont pas différents des protons de batteries cyclées plusieurs fois que ce soit au de point de vue nombre ou configuration, mais leur présence et même en faible quantité est nécessaire pour l'oxydation et la réduction de la masse active positive durant le cyclage .

Récemment, en 1992 D. Pavlov [16], a trouvé que la structure de la masse positive est partiellement cristalline et qu'elle est composée de zones cristallines et de zones hydratés (gel). Ces dernières sont des chaînes polymériques constituées par des octaèdres hydratée de conduction mixte et la dépendance de la capacité de la masse active positive de la plaque positive sur la structure de la masse active positive passe par un maximum, ce dernier est déterminé par le maximum de conductivité électronique et protonique du système «cristal-gel». Cette approche de l'existence des zones hydratées dans les particules de PbO_2 conduit à

la proposition de différents mécanismes de formation des particules de PbO_2 comme le montrent les équations suivantes :

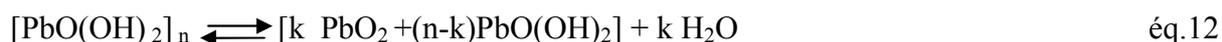
En premier temps les cations Pb^{4+} forment un hydroxyde comme suit :



L'hydroxyde formé est instable il se déshydrate partiellement en formant des particules de gel :



Le $[\text{PbO}(\text{OH})_2]_n$ représente la particule du gel qui subira une déshydratation ultérieure en formant une zone cristalline dans la particule du gel le tout coagule en agglomérat comme suit :



Zone cristalline zone gel

La zone hydratée échange les ions avec la solution contrairement à la zone cristalline qui présente un système fermé.

D'autres études très récentes [17] montrent que les variétés α et β PbO_2 présentent un déficit d'oxygène compensé par des ions OH^- et ces variétés contiennent de l'eau dans leurs structures ainsi que l'hydrogène combiné. Ces auteurs montrent aussi que lorsque l'eau physisorbée est éliminée une faible perte de capacité est obtenue à la fois pour α et β PbO_2 . Une distinction a été faite entre les différentes formes d'espèces protonnées dans $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, OH^- , 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 [18], pour eux la déficience en O^{2-} est compensée par les molécules d'eau selon $\text{PbO}_{2-\delta} \cdot \text{mH}_2\text{O}$, δ étant l'écart à la stœchiométrie.

L'équipe dirigée par P. Boher [19] propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre $\text{PbO}_{2-x}(\text{OH})_y$ et $\text{PbO}_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_y$.

L'examen de ces différentes investigations montre que la bonne conductivité des bioxydes de plomb peut être liée à la fois à une stœchiométrie qui ne peut être parfaitement réalisée et à la présence de protons, de plus il existe sans doute une relation entre ces deux caractéristiques : la non stœchiométrie et la présence des protons, et l'activité électrochimique des bioxydes de plomb. Dans le même ordre d'idée de très nombreuses études sont consacrées à l'amélioration de la conductivité électronique et protonique de bioxyde de plomb en le dopant par différents éléments chimiques. Comme synthèse de la majorité des travaux publiés sur l'activité électrochimique de PbO_2 , les différents chercheurs considèrent que la capacité électrochimique de PbO_2 est liée à la présence d'une partie amorphe (gel). Plus exactement à la présence d'une eau de structure au sein de la masse positive de l'accumulateur au plomb. L'analyse thermique de PbO_2 montre la disparition de cette eau dans la zone de température allant de l'ambiante à $350\text{ }^\circ\text{C}$, comme le montre la figure suivante [38]:

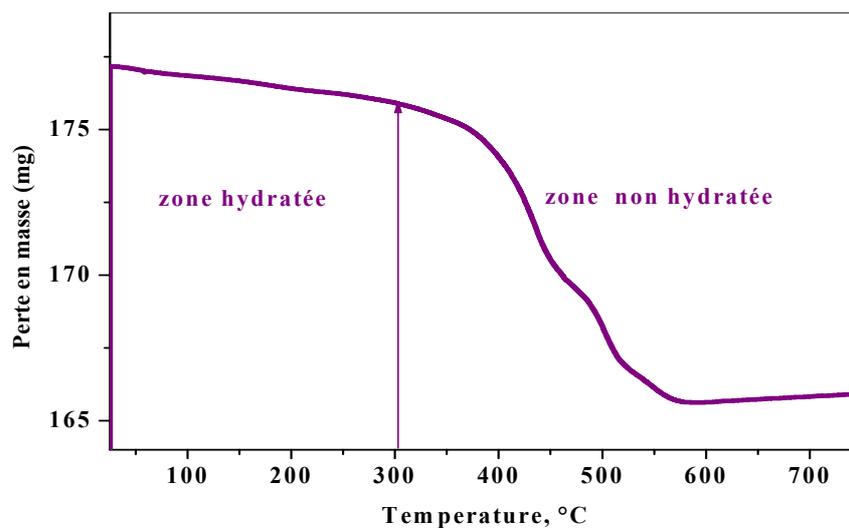


Figure (I-10) : Analyse thermogravimétrique de la masse formée.

CHAPITRE II

**Etude expérimentale et technique de caractérisation
physico-chimique et électrochimique**

Chapitre II : Etude expérimentale et technique de caractérisation physico-chimique et électrochimique

Dans ce chapitre on décrit les conditions et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé deux types de plaques, une plaque prise de la chaîne de fabrication fournie par l'ENPEC et un autre complètement sulfaté.

II-1) Préparation et caractérisation des échantillons :

II-1-1) Plaques sulfatées

Les plaques positives non formées de dimensions 140×124×1.8 mm fournies par la société ENPEC sont immergées dans l'acide sulfurique 1,40 à différents temps, le processus de sulfatation est suivi par l'évolution des raies de PbSO_4 en fonction du temps d'immersion des échantillons, aussi par la détermination du taux de sulfate par analyse chimique.

a) Analyse par diffraction R-X

Les compositions initiales des plaques non formées et sulfatées ont été déterminées par analyse aux rayons-X. Pour cela les masses ont été broyées et tamisées, la poudre obtenue est ensuite passée au diffractomètre de marque APD-15 philips 2134. L'anticathode est en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$, les enregistrements sont effectués pour les valeurs de 2θ allant de 10 à 90°.

b) Détermination de l'eau de structure :

Dans des creusets en porcelaine on pèse des masses positives non formées pré-séchées dans l'étuve à 100 °C puis on les met dans un four électrique pour les chauffer. Les masses positives non formées ont été traitées à une température de 400 °C pendant 4h.

Après refroidissement des différentes masses on les pèse à nouveau et on détermine la différence de masse. La perte en masse est donnée par la formule suivante :

$$\text{Perte en masse en \%} = 100 * (m_0 - m_F) / m_0.$$

Avec

m_0 : masse initiale avant chauffage.

m_F : masse finale après chauffage.

II-1-2) Formation des plaques:

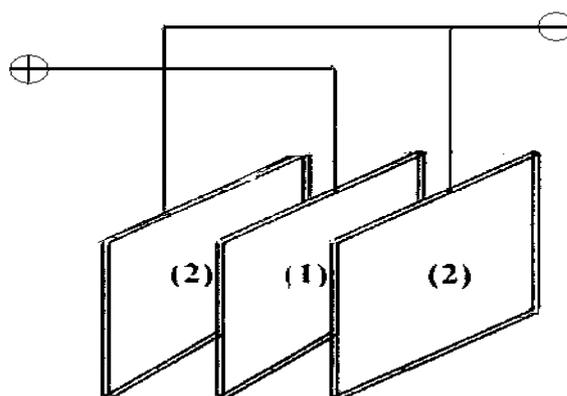
Deux plaques ont été formées dans H_2SO_4 1,05 selon le programme ci-dessous :

- 1- La première est une plaque positive industrielle non formée et contenant 3BS ; ($3PbO.PbSO_4.H_2O$) fourni par la société ENPEC.
- 2- La deuxième est une plaque positive industrielle non formée immergée dans l'acide sulfurique de densité 1,40 pendant 72 heures jusqu'à la sulfatation complète.

Tableau (II-1) : Programme de formation électrochimique des plaques.

Intensité A/ plaque	0,30	0,50	1
Durée (heurs)	48	24	12

Le montage de la cellule électrochimique est présenté sur la figure (II-1) suivante:



(1) Electrode de travail (plaque positif), (2) Electrode auxiliaire (grille en plomb).

Figure (II-1) : Cellule de formation des plaques.

Après formation, toutes les plaques sont lavées à grande eau puis séchées à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit.

a)Analyse par diffraction R-X

Les compositions des masses formées ont été déterminées par analyse aux rayons-X. Pour cela les masses ont été finement broyées et tamisées, la poudre obtenue est ensuite passée au diffractomètre de marque APD-15 philips 2134. L'anticathode est en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Cu}} = 1,5406\text{ \AA}$, les enregistrements sont effectués pour les valeurs de 2θ allant de 10 à 90° .

b) L'analyse chimique

Des analyses chimiques ont été effectuées sur les masses formées finement broyées pour la détermination des taux de PbO_2 et PbSO_4 . Selon des protocoles décrit ultérieurement.

c) Détermination de la capacité

Des masses poudreuses formées finement broyées ont été utilisées comme électrodes de travail. Des décharges lentes de -1mA ont été effectuées sur les différentes masses et les courbes de décharge chronopotentiométrique correspondantes ont été enregistrées à l'aide d'un Voltalab type PGZ300.

II-1-3) Formation des plaques usées

Des plaques positives usées fournies par l'ENPEC ont été formées dans deux électrolytes différents selon le programme de charge décrit précédemment ; le premier est une solution de H_2SO_4 1,05, et le deuxième est une solution de NaOH 12g/l.

a) Analyse par diffraction R-X

Les compositions des masses usées après formation ont été déterminées par analyse aux rayons-X. Pour cela les masses ont été finement broyées et tamisées, la poudre obtenue est ensuite passée au diffractomètre de marque APD-15 philips 2134. L'anticathode est en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$, les enregistrements sont effectués pour les valeurs de 2θ allant de 10 à 90° .

b) Détermination de l'eau de structure :

Dans des creusets en porcelaine on pèse des masses positives usées après formation dans différents électrolyte qui ont été pré-séchées dans l'étuve à 100°C puis on les met dans un four électrique pour les chauffer. Les masse positives non formées ont été traitées à une température de 400°C pendant 4h. Après refroidissement des différentes masses on les pèse à nouveau et on détermine la différence de masse. La perte en masse est donnée par la formule suivante :

$$\text{Perte en masse en \%} = 100 * (\mathbf{m_0 - m_F}) / \mathbf{m_0}$$

Avec

m_0 : masse initiale avant chauffage.

m_F : masse finale après chauffage.

c) Détermination de la capacité

Des masses poudreuses usées après formation finement broyées ont été utilisées comme électrodes de travail. Des décharges lentes de -1mA ont été effectuées sur les différents masses et les courbes de décharge chronopotentiométrique correspondantes ont été enregistrées à l'aide d'un Voltalab type PGZ300.

II-2) Technique expérimentales physico-chimiques utilisées :

Dans le présent travail nous avons fait appel à plusieurs techniques physico-chimiques et électrochimiques

II-2-1) Diffraction aux rayons-X :

Cette technique a été utilisée pour déterminer la composition chimique des différentes masses formées et non formées et mettre en évidence la présence des différentes phases cristallographiques. Les rayons-X sont des ondes électromagnétiques énergétiques de très courte longueur d'onde entre 0,01-5 nm environ. Le rayonnement lumineux est produit par les transitions d'électrons provenant des couches les plus externes, des rayons-X sont produits lorsque des électrons des couches internes (K, L) subissent une transition, cela s'effectue lorsque un faisceau d'électrons de grande vitesse frappe un objet matériel généralement c'est un matériau réfractaire, l'impact des électrons sur le matériau cible produit les rayons-X et la chaleur qui prend une grande proportion de l'énergie des électrons, la longueur d'onde des rayons X produite est en fonction de l'énergie des électrons incidents et la nature du matériau cible. L'énergie des rayons-X produite ne peut avoir qu'une valeur inférieure ou égale à l'énergie cinétique des électrons incidents.

Les rayonnements-X sont particulièrement utilisés dans les domaines de recherches scientifiques, l'étude structurale et cristallographique du produit, aussi dans l'industrie et en médecine. L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, la valeur de cette énergie selon la relation de Planck : $E = h \nu$

Avec :

h : la constante de Planck

ν : la fréquence du rayonnement-X

Selon la longueur d'onde du rayonnement on peut écrire : $E = h \cdot c / \lambda$

Avec :

h : la constante de Planck.

c : la vitesse de la lumière dans le vide.

λ : la longueur d'onde.

Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. On obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par les plans parallèles interfèrent de façon additive. Il y'a diffraction d'un rayonnement-X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de la même famille de plans (hkl) ont une différence de marche de un nombre entier de longueur d'onde :

$$\delta = n \cdot \lambda$$

Où (δ) est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et λ la longueur d'onde du rayon X incident.

$$\delta = HB + BK = 2 d \sin \theta$$

Où (d) est la distance perpendiculaire entre les plans, et (θ) l'angle d'incidence du rayon.

Or on a :

$$\delta = n \cdot \lambda \text{ d'où } n \cdot \lambda = 2 d \sin \theta$$

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre. Nous avons utilisé un générateur de type D8ADVANCE, marque BRUKER AXS et une anti-cathode en cuivre $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

II-2-2) Technique d'absorption atomique :

Cette méthode consiste à mesurer l'absorption des radiations photoniques spécifiques par les atomes à analyser en phase vapeur. Elle repose sur la propriété selon laquelle un élément métallique peut absorber la radiation qui est lui-même susceptible d'émettre, cela en effet est justifié en mécanique quantique que l'absorption de l'énergie lumineuse par un atome est quantifiée, elle résulte le passage de l'atome vers un état excité ce qui implique un niveau d'énergie d'électron dans la couche externe élevée. Pour raison de stabilité l'électron revient à son niveau fondamental par l'émission d'un photon ce qui caractérise l'atome qui l'émet dont la plus intense porte le nom de raie de résonance.

Remarque : cette méthode est connue par sa sensibilité élevée, on l'utilise généralement dans le cas de détection des traces des métaux en solution, pour que les résultats soient fiables il faut travailler avec des concentrations basses ce qui empêche la confusion dans les spectres obtenus.

II-2-3) Méthode chimique d'analyse de PbO_2 :

II-2-3-a) Détermination du bioxyde de plomb par titrage :

Dans un ballon erlenmeyer de 300 ml on mélange 400 mg de masse active formée des plaques positives sous forme de poudre fine avec 268 mg d'oxalate de sodium et 10 ml d'acide perchlorique commercial, après chauffage jusqu'à dissolution complète de PbO_2 , on ajoute au mélange de l'eau distillée jusqu'à 100 ml puis on réchauffe à nouveau. Dans cette solution encore chaude, l'acide oxalique en excès est titré par une solution de permanganate de potassium N/10 jusqu'à l'apparition de la couleur rouge. Le taux en PbO_2 est calculé comme suit :

$$119,6 - 2,99 \times \text{volume de } KMnO_4 = \% PbO_2.$$

II-2-3-b) Détermination du pourcentage de sulfates de plomb $PbSO_4$ par photométrie :

Dans un bécher de 100 ml on prend 0,4g de poudre fine de la masse active des plaques positives formées, qu'on dissout dans 50 ml de solution d'EDTA 2% et 3ml d'acide acétique. Après dissolution complète on précipite les sulfates par de l'acétate de baryum. La solution obtenue est transversée dans une fiole de 100ml dont le volume est complété à 100 ml d'eau distillé.

On détermine l'extinction dans un photomètre Eppindroff; dans notre étude on a utilisé une cuvette de 2 cm d'épaisseur et un filtre en Hg de longueur d'onde 436 nm le taux de $PbSO_4$ est donné par la formule suivante :

$$((\text{Extinction} * 8070) - 1021) / e * m = \% PbSO_4.$$

Avec :

e ; épaisseur de la cuvette.

m : la masse de l'échantillon.

II-4) Technique chronopotentiométrique

Dans cette méthode on impose un courant d'intensité constante puis on suit l'évolution du potentiel du système en fonction du temps. Cette méthode nous permet de déterminer la quantité de charge de la masse étudiée. L'enregistrement des courbes est effectué à l'aide d'un voltalab type PGZ301 (voir la figure II-2 ci-dessous).

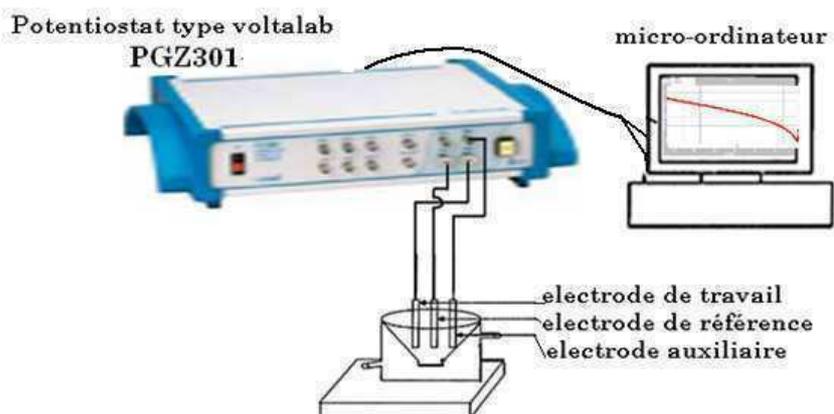


Figure (II-2): Montage de l'étude électrochimique à trois électrodes.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objet de notre étude en premier lieu à l'étude de l'influence du matériau de base de l'électrode positive sur la composition des plaques formées et leurs capacités électrochimiques. Dans une deuxième partie de ce travail on étudie l'influence de la nature de l'électrolyte de recharge sur la composition des plaques usées. Cette étude nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

- L'analyse chimique a montré que le pourcentage de PbSO_4 augmente en fonction du temps d'immersion des plaques positives non formée dans l'acide sulfurique 1,40.
- Au cours de l'oxydation des plaques les masses non formées se transforment en PbO_2 on remarque que la composition chimique des matériaux de départ des masses positives non formée influe considérablement sur la composition chimique des masses obtenue après formation. On observe, un mélange de deux phases α et β - PbO_2 lorsqu'on commence par des sulfates tribasiques de plomb qui contient de l'eau dans ça structure contrairement on observe seulement la phase β - PbO_2 si on commence par les sulfates anhydres PbSO_4 .
- L'analyse par diffraction aux rayons X des différentes masses formées a montré que la taille des différentes cristallites est influencée par la composition chimique des masses de départ non formées aussi par le pH du milieu de formation.
- Au cours des décharges lentes effectuées sur les différentes masses positives on a constaté que la pâte sulfatée a donnée après formation la meilleure capacité de décharge suivie par la PNF formée en milieu sulfuriques.
- La mise en feu des différentes masses a montré que les différentes masse positives formées contiennent de l'eau de leur structure et que la masse sulfatée après formation a la teneur en eau la plus élevée.
- Rassemblant les différentes techniques utilisée on conclue que la composition des masses non formée aussi le milieu de formation influe considérablement sur la capacité de décharge des masses formées et que la meilleur capacité de décharge est celle de la masse active qui contient la teneur en eau la plus élevé et la taille des cristallites la plus fine.

Référence bibliographique

SOMMAIRE

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique.....	2
<i>I-1) Généralité sur les batteries au plomb :.....</i>	<i>2</i>
<i>I-2) Définition d'un accumulateur au plomb:</i>	<i>4</i>
<i>I-3) Description et constitution:.....</i>	<i>4</i>
<i>I-4) Principe de fonctionnement de la batterie au plomb :</i>	<i>5</i>
<i>II) Préparation industrielle des plaques positives et négatives de l'accumulateur au plomb</i>	<i>7</i>
<i>II-1) Préparation de la poudre :.....</i>	<i>9</i>
<i>II-2) Préparation de la grille :.....</i>	<i>9</i>
<i>II-3) Préparation de la matière active et empattage des grilles :.....</i>	<i>9</i>
<i>II-4) Cuisson des plaques empâtées (curing):.....</i>	<i>9</i>
<i>II-5) Formation électrochimique:.....</i>	<i>10</i>
<i>II-6) Mise en élément des plaques et finition de l'accumulateur :</i>	<i>10</i>
<i>III) Généralité sur le plomb, ses oxydes et sulfates:</i>	<i>10</i>
<i>III -1) Le plomb:</i>	<i>10</i>
<i>III -2) Le monoxyde de plomb :.....</i>	<i>11</i>
<i>III -3) Le bioxyde de plomb PbO₂ :.....</i>	<i>12</i>
• La forme (α PbO ₂):	13
• La forme (β PbO ₂) :	13
<i>III-4) Le sulfate de plomb.....</i>	<i>14</i>
<i>III-7) Les sulfates basiques du plomb.....</i>	<i>15</i>
<i>III-5) Synthèse bibliographique sur le bioxyde de plomb :.....</i>	<i>16</i>

III -4) Activité électrochimique des bioxydes de plomb :	18
--	----

Chapitre II : Etude expérimentale et technique de caractérisation physico-chimique et électrochimique..... 22

II-1) Préparation et caractérisation des échantillons :	22
---	----

II-1-1) Plaques sulfatées	22
---------------------------------	----

a) Analyse par diffraction R-X.....	22
-------------------------------------	----

b) Détermination de l'eau de structure :	22
--	----

II-1-2) Formation des plaques:	23
--------------------------------------	----

a)Analyse par diffraction R-X	23
-------------------------------------	----

b) L'analyse chimique	24
-----------------------------	----

c)Détermination de la capacité	24
--------------------------------------	----

II-1-3) Formation des plaques usées.....	24
--	----

a) Analyse par diffraction R-X.....	24
-------------------------------------	----

b) Détermination de l'eau de structure :	24
--	----

c)Détermination de la capacité	25
--------------------------------------	----

II-2) Technique expérimentales physico-chimiques utilisées :	25
--	----

II-2-1) Diffraction aux rayons-X :	25
--	----

II-2-2) Technique d'absorption atomique :	26
---	----

II-2-3) Méthode chimique d'analyse de PbO_2 :	27
---	----

II-2-3-a) Détermination du bioxyde de plomb par titrage :	27
---	----

II-2-3-b) Détermination du pourcentage de sulfates de plomb $PbSO_4$ par photométrie : ...	27
--	----

II-4) Technique chronopotentiométrique	28
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions..... 29

III-1) Influence du temps d'immersion de la plaque non formée positive dans l'acide 1,40 sur sa composition chimique :	29
--	----

<i>III-1-1) Caractérisation de la plaque positive non formée.....</i>	<i>29</i>
<i>III-1-1-a)Analyse aux rayons-X</i>	<i>29</i>
<i>III-1-1-b) Analyse chimique.....</i>	<i>29</i>
<i>III-1-2) Caractérisation de la plaque sulfatée.....</i>	<i>30</i>
<i>III-1-2-a) Analyse aux rayon-X.....</i>	<i>30</i>
<i>III-1-2-a)Analyse chimique.....</i>	<i>30</i>
<i>III-2) Caractérisation des masses formées.....</i>	<i>31</i>
<i>III-2-1) Influence de la composition chimique des masses non formées sur la composition et la capacité de celle formée.....</i>	<i>31</i>
<i>III-2-1-a) Résultats de l'analyse chimique:</i>	<i>31</i>
<i>III-2-1-b) Analyse aux rayons-X.....</i>	<i>32</i>
<i>➤ Calcul de la taille des grains :</i>	<i>34</i>
<i>III-2-1-b) Résultats de l'analyse chimique:</i>	<i>34</i>
<i>III-2-1-c Résultats d'analyse thermogravimétrique.....</i>	<i>34</i>
<i>III-2-1-d) Résultats de la décharge chronopotentiométrique.....</i>	<i>35</i>
<i>III-2-2) Influence de la nature de l'électrolyte sur la composition et la capacité des plaques usées.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2-2-a) : Résultats d'analyse par diffraction aux rayons X :</i>	<i>37</i>
<i>➤ Calcul de la taille des grains :</i>	<i>39</i>
<i>III-2-2-b) Teneur en eau.....</i>	<i>39</i>
<i>III-2-2-c) Etude de la réactivité électrochimique des masses usées</i>	<i>39</i>
<i>III-3) Paramètres influant la capacité de la masse positives :</i>	<i>41</i>
Conclusion générale.....	42
Références bibliographiques.....	43