

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF- 1

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Pour L'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Génie Electrochimique

Par

Mr. DERAFA IMAD

THEME

**Etude comparative des propriétés électriques de
PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique**

Soutenu le : / / 2014

Devant le jury :

PRESIDENT:	Pr. N. CHELALI	Professeur	U. B-B-A
RAPPORTEUR:	Pr. L. ZERROUAL	Professeur	UFA. SETIF -1
EXAMINATEURS :	Pr. R. FITAS	Professeur	UFA. SETIF -1
	Pr. A. KAHOUL	Professeur	UFA. SETIF -1

REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU tout puissant pour la santé, la volonté, le courage et la patience qu'il m'a donné durant ces années d'études.

Ce mémoire présente le travail effectué au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide de l'Université de Sétif (LES) en collaboration avec l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC) de Sétif.

Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadreur Pr I. ZERROUAL Pour son permanent suivi, sa disponibilité, et pour ses précieux conseils tout au long de ce travail.

Je remercie particulièrement Dr. M. Foudia, pour ses réponses à mes questions et ses conseils

Je voudrais remercier Pr N. CHELALI Professeur à l'Université de Bordj Bouarréridj pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire

Je tiens également à remercier Pr R. FITAS Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie également Pr A. KAHOUAL Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce mémoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Mr A. SEMACHE au niveau de laboratoire de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC) de Sétif pour sa patience et son aide.

J'adresse mes remerciements aussi à toute mes collègues au niveau de l'unité accumlation de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC) de Sétif

Je remercie tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail en premier lieu à mes parents qui me sont très chers en témoignage à leur soutien pendant toute ma vie car aucun mot ne pourra exprimer ma haute gratitude et profonde affection.

*A ma belle famille (ma femme et ma petite enfant
laïth)*

Je le dédie aussi :

A mes sœurs et mon frère

Et toute la famille derafa et mahnané

*A tout mes amis surtout les étudiants de
Electrochimie des matériaux*

*A tout les enseignants et enseignantes de notre
département*

*Et a toutes les personnes qui ont contribué à la
réalisation de ce modeste travail.*

Derafa imad

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION..... 1

Chapitre I

Partie I

A- Etude bibliographique sur les Accumulateurs Au Plomb

I.1. Généralités sur les accumulateurs au plomb.....	3
I.1.1. Historique.....	3
I.1.2. Principe de fonctionnement.....	4
I.1.3. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb.....	5
a. Atelier Fonderie	5
b. Atelier Moulins et Empatement.....	5
c. Curing	6
d. Atelier Formation.....	6
e. Atelier Séchage	6
f. Atelier Ebarbage.....	6
g. Atelier Enveloppage.....	7
h. Atelier C.O.S	7
i. Chaîne de Production.....	7

B- Etude bibliographique sur le plomb et ses oxydes Au Plomb et ses sulfates

I.2. Généralité sur le plomb et ses oxydes et ses sulfates.....	9
I.2.1. Le plomb et ses oxydes	9
I.2.1.1 Le plomb	9
I.2.1.2 Les métas plombâtes (Pb_2O_3).....	9

I.2.1.3 L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4).....	9
I.2.1.4 Le monoxyde de plomb	10
I.2.1. 5 Le bioxyde de plomb PbO_2	11
a) Structure de (α - PbO_2).....	12
b) Structure de (β - PbO_2).....	13
c) Activité électrochimique du bioxyde plomb.....	15
d) Comportement de α et β - PbO_2 en réaction cathodique	17
E) Caractérisations physico-chimiques de PbO_2	19
I.2.1.6 Les sulfate de plomb.....	21
a) L'Anglésite.....	21
b) Le sulfate tribasique de plomb (3BS).....	22
c). Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS).....	24
I-2-1-7 Les oxydes intermédiaires : PbO_x	25
I-2-1-7-a) Obtention des oxydes intermédiaires	25
I-2-1-8 Rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction de PbO_2 en milieu sulfurique.....	27
I-2-1-9 Le modèle gel-cristal.....	27

Partie II

Etude bibliographiques sur les additifs ajoutés à la masse Active (PbO_2)

II.1 Amélioration de la conductivité ionique.....	31
II.2 Augmentation de la porosité par un procédé de fabrication de pâte.....	31
II.3 Les additifs de porosité	31
• Les additifs qui modifient la texture initiale	32
• Les réservoirs d'électrolyte	34
• Les additifs qui s'oxydent.....	35

- Les stabilisateurs de matière active35
- Les surfactans35
- Les additifs qui favorisent la diffusion par électro- osmose35

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

II-A/ Techniques physico-chimiques.....	41
II-A-1/ Diffraction des rayons-X	41
II-A- 2/ Analyse thermique.....	43
II-A-3/ La microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II-B/ Techniques électrochimiques.....	44
II-B-1/ Etude la réactivité électrochimique de la masse active PbO ₂ (La chronopotentiométrie).....	44
II-B-2/ Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	45

CHAPITRE III Résultats et Discussions

A-Synthèse de Le bioxyde de plomb (PbO₂)

III-A-1 : Synthèse de Le bioxyde de plomb (PbO ₂)	48
*Préparation de PbO ₂ chimique.....	48
III-A-2 : Effet de l'ajout de la soude sur le comportement physico-chimique et électrochimique	49
III-A-3 : Analyse par diffraction des rayons -X.....	49
III-A-4 : Effet de la concentration de tétra acétate de plomb sur la formation de PbO ₂ chimique	51
III-A-5 : Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la formation de PbO ₂ chimique.....	52
1) Détermination de la Concentration micellaire critique CMC.....	52
2) Effet de la concentration de tensioactif.....	53
3) Effet de la température	54

*Préparation de PbO ₂ électrochimique.....	55
III-A- 7 : Effet de la concentration de la tensioactif sur la formation de PbO ₂	55
<i>B - Etude comparative entre le bioxyde de plomb chimique et électrochimique</i>	
III-B-1 : Analyse thermogravimétrique de PbO ₂ chimique et électrochimique.....	58
III-B-2 Etude de la réactivité électrochimique de bioxyde de plomb PbO ₂	60
III-B-3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
III-B-3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	65
Conclusion	70

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : La représentation schématique des processus de (a) la décharge et (b) la charge.....	4
Figure I.1 : La forme de la grille	5
Figure I-3 Procédé technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb	8
Figure I-4: Structure tétragonale de α PbO	10
Figure I-5: Structure orthorhombique de β PbO.....	11
Figure I-6: Schéma représentatif de la structure de α PbO ₂	12
Figure I-7 : Schéma représentatif de la structure de β PbO ₂	14
Figure I-8 : Schéma de la texture de la matière active positive	14
Figure I-9: Schéma de la structure de α -PbO ₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb.....	20
Figure I-10: Schéma de la structure de α -PbO ₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb	21
Figure I-11 : Cristal d'Anglésite.....	21
Figure I-12: Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de (3PbO.PbSO ₄ .H ₂ O).....	22
Figure I-13: Diagramme tension – pH du plomb en présence des ions sulfatent	24
Figure I.14: Thermogramme de β -PbO ₂	26
Figure I.15: Analyse thermique différentielle β -PbO ₂	26
Figure I.16: Représentations schématiques du modèle gel-cristal de Pavlov : a) la texture de matière active positive et b) la conduction électronique et protonique dans une zone	28
Figure I.17: Schéma représentatif du rôle de chaque type d'eau dans la masse active positive..	30
Figure I.18: Représentation schématique du mode fonctionnement des additifs de porosité selon le modèle de Kugelhaufe	36
Figure I.19: Représentation schématique du mode de fonctionnement souhaité a) de fibres conductrices et b) d'autres additifs de conduction selon le modèle de kugelhaufen	38
Figure II-1 : Principe d'établissement de la loi de Bragg	42
Figure II-2: Schéma de l'électrode de travail	44
Figure II-3 : Schéma du dispositif électrochimique	45
Figure II-4 : Représentation d'un cycle de Lissajous.....	46
Figure II-5 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant. Avec C _d : Capacité, R _t : Résistance de transfert de charge, R _s : Résistance série et Z _W : Impédance de Warburg.....	46

LISTE DES FIGURES

Figure III.1 : Variation de pH en fonction de temps	48
Figure III.2 : Spectres de diffraction R-X des PbO ₂ chimique.....	49
Figure III.3 : Spectres de diffraction R-X de différents PbO ₂ formés à différents concentration en Pb ⁴⁺	51
Figure III.4 Variation de la Conductivité en fonction de concentration du tensioactif.....	52
Figure III .5: Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ formés à différents concentration de tensioactif	53
Figure III.6 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ formé à différentes températures	54
Figure III-7 : Spectre de diffraction R-X de PbO ₂ électrochimique formé à différentes concentration du la tensioactif	56
Figure III-7 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂ électrochimique formé à différentes concentration de tensioactif	57
Figure III-8: Courbe TG de PbO ₂ chimique	59
Figure III-9: Courbe TG de PbO ₂ électrochimique	59
Figure III-10: Variation de la taille des grains de PbO ₂ chimique en fonction d'eau totale	60
Figure III-11: Variation de la taille des grains de PbO ₂ électrochimique en fonction d'eau totale.....	60
Figure III.12 : Décharge intentiostatique de PbO ₂ chimique.....	61
Figure III.13 : Décharge intentiostatique de PbO ₂ électrochimique.....	61
Figure III-14 : Variation de la capacité de décharge de PbO ₂ chimique en fonction d'eau totale.....	62
Figure III-15 : Variation de la capacité de décharge de PbO ₂ électrochimique en fonction d'eau totale.....	62
Figure III-16 : Image microscopiques des particules de PbO ₂ chimique.....	63
Figure III-17 : Image microscopiques des particules de PbO ₂ électrochimique.....	64
Figure III.18 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ chimique.....	65
Figure III.19 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ électrochimique.....	65
Figure III.20 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ (E1) à différents potentiels	66
Figure III.21 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ (E2) à différents potentiels	66

LISTE DES FIGURES

Figure III.22 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ (E3) à différents potentiels	66
Figure III.23 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ (E4) à différents potentiels	66
Figure III.24 : Variation de la résistance de PbO ₂ électrochimique en fonction du potentiel des polarisations.....	67
Figure III.25 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ (C2) à différents potentiels	68
Figure III.26 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO ₂ (E4) à différents potentiels	68
Figure III-27: Variation de la résistance de PbO ₂ chimique et électrochimique en fonction du potentiel des polarisations.....	68
Figure III-28: Courbe thermogravimétrique DSC (entre 100 -300°C).....	69

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Chronologie de développement de la batterie au plomb.....	3
Tableau I-1 : Composition de la pâte	5
Tableau I-3 : caractéristiques des additifs de porosité.....	39
Tableau I-4 : tableau récapitulatif des additifs de conduction.....	40
Tableau III-1 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂	50
Tableau III-2 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂	52
Tableau III-3 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂ formés à différentes concentrations de tensioactif	53
Tableau III-4 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂ forme à différents température...54	54
Tableau III-5 : Programme de formation électrochimique de β - PbO ₂	55
Tableau III-6 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂ chimique	58
Tableau III-7 : Variation de la taille des grains de β PbO ₂ électrochimique	58

INTRODUCTION

Introduction

Le bioxyde de plomb est fréquemment employé dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés telles que sa durée de vie, sa bonne conductivité, son coût bas et sa forte stabilité qui est relativement élevée. Le bioxyde de plomb est un oxyde non stœchiométrique contenant dans sa structure des espèces hydrogénées (Crystal-gel system) qui assurent une conductivité électronique et protonique [1]. La durée de vie de l'accumulateur au plomb dépend de la nature et la quantité de ces espèces hydrogénées. Les bioxydes de plomb peuvent être préparés soit par voie chimique, soit par voie électrochimique. Il est connu que PbO_2 préparé par voie chimique est inactif, par contre celui synthétisé par voie électrochimique est très actif. Des études ont montré que le départ de l'eau de surface et de structure engendre des pertes énormes de capacité pour α et β PbO_2 [2]. La porosité et la densité des matériaux actifs peuvent être contrôlées en ajustant les quantités d'acide sulfurique et d'eau lors de la fabrication de la pâte. Les matériaux actifs positifs avec une porosité importante permettent de délivrer une capacité importante au début du cyclage du fait de leur large surface spécifique. Le plus souvent l'ajout d'un additif a un impact sur la texture initiale des matériaux actifs. En modifiant leurs textures, les caractéristiques électrochimiques des matériaux actifs formés sont fortement modifiées. La capacité et la durée de vie des électrodes sont donc affectées. Il est noté que la présence de Na_2SO_4 comme additif dans l'électrolyte de formation de la matière active (PbO_2) a un effet significatif sur la morphologie et la taille des grains du bioxyde de plomb [3].

Le but de ce travail consiste à améliorer la réactivité du bioxyde de plomb chimique (β PbO_2) en ajoutant un tensioactif afin d'augmenter sa réactivité électrochimique, par ce que la variété chimique du bioxyde de plomb est moins réactive que la variété électrochimique et voir l'effet de ce tensioactif sur le bioxyde de plomb électrochimique.

Ce présent travail est regroupé en trois chapitres : le premier chapitre (chapitre I) est consacré à une étude bibliographique sur l'histoire de l'accumulateur au plomb, en donnant un aperçu général sur les différents travaux de recherche entrepris dans le but de caractériser soit les deux variétés de bioxyde de plomb, soit les sulfates basiques de plomb, et un autre aperçu sur les additifs utilisés dans les électrodes positives de l'accumulateur au plomb.

Dans le chapitre II, nous présenterons les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques mises en œuvre pour caractériser la masse positive formée. Les différents résultats obtenus sont détaillés dans le troisième chapitre. Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

*Etude bibliographique
sur les accumulateurs
au plomb et les additifs
ajoutés à la masse active*

Partie I

A-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACCUMULATEURS AU PLOMB

1. Généralités sur les accumulateurs au plomb

1.1.1. Historique

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. Les références [4,5] en offrent un historique détaillé.

Année	Auteur	Evénement
1860	Planté	- Première batterie en feuilles de plomb comme matière active immergée dans l'acide sulfurique à 10 %.
1881	Faure	- Feuilles de plomb comme électrode négative et oxyde de plomb appliqué sur des feuilles en plomb comme électrode positive.
1881	Sellon	- Invention de la grille à base d'alliage plomb-antimoine.
1881	Volcmar	- Plaque perforée qui sert comme support pour l'oxyde.
1882	Brush	- Application mécanique de PbO sur grille de plomb.
1882	Gladstone et Tribe	- La théorie de la réaction de double sulfatation de la batterie au plomb [6]. $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
1883	Tudor	- Mélange d'oxyde de plomb-plomb métallique appliqué sur la grille pré-traitée selon la méthode de Planté.
1886	Lucas	- Plaque de plomb formée dans une solution de chlorate ou perchlorate.
1890	Phillipart	- Apparition des premières électrodes tubulaires.
1890	Woodward	- La première batterie à électrodes tubulaires.
1935	Haring et Thomas	- La grille à base d'alliage plomb-calcium [7].
1954	Storez	- L'ajout de l'arsenic pour améliorer la résistance à la corrosion de la grille [8].
1956	Bode et Voss,	- Nouvelle phase appelée alpha PbO ₂ [9].
1957	Ruetschi et Cahan,	- confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO ₂ (alpha et bêta) [10].
1968	Duisman et Giaouque Beck et Wynne	- Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation. [11-14].

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

I.1.2. Principe de fonctionnement

Comme toutes les cellules électrochimiques, une cellule au plomb-acide se compose d'une électrode positive et d'une électrode négative plongée dans un électrolyte [15]. L'**électrode positive**, qui accepte des électrons durant la décharge, est composée de dioxyde de plomb (PbO_2) déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb. L'**électrode négative**, qui délivre des électrons durant la décharge, est composée de plomb métallique (Pb) spongieux déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb comme électrode positive. L'**électrolyte** est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4). En plus d'assurer la conductivité ionique entre les électrodes comme dans toutes les autres technologies d'accumulateurs électrochimiques, l'électrolyte participe ici aux réactions de charge et de décharge. L'électrolyte peut donc être considéré comme une matière active ou comme un réactif. Sa concentration varie durant le cyclage.

Une cellule au plomb-acide a la particularité de n'impliquer que le plomb et ses composés aux électrodes positive et négative. Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes mettent en jeu les couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb [16]:



Il en résulte la réaction-bilan réversible, appelée « réaction de double sulfatation », au cours de la décharge, et la réaction opposée au cours de la recharge.

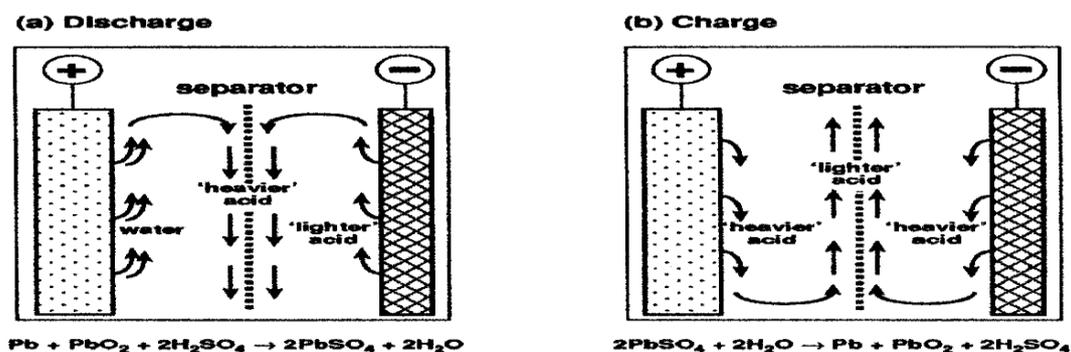


Figure I.1 : La représentation schématique des processus de : (a) la décharge et (b) la charge.

I.1.3.Processus de fabrication des accumulateurs au plomb :

a) Atelier Fonderie :

Cet atelier est destiné à la fabrication des grilles (figure I-1) en fondant le plomb dur (1.7% d'antimoine Sb) dans un creuset, le plomb liquide obtenu est coulé dans des moules ou la grille prend sa forme rigide [17].

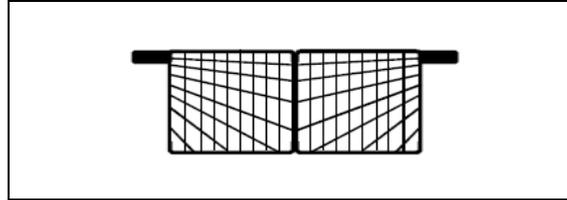


Figure I-2 : La forme de la grille

b) Atelier Moulins et Empâtement:

Dans cet atelier la grille est combinée avec la pâte préparée selon les étapes suivantes:

- Le plomb fin (99,99% de Pb) est fondu dans un creuset, le plomb liquide est coulé dans des moules en forme de petites pastilles de 2 cm de diamètre et de 30 à 40g. Ces pastilles subissent un frottement dans un tambour tournant (moulin) donnant une poudre ayant 25% de Pb et 75% de PbO. Puis, elle est aspirée à travers des filtres vers des silos de stockage.
- La poudre est mélangée avec des additifs afin d'obtenir la pâte de chaque plaque comme suit:

Plaque	Plaque positive non formée	Plaque négative nonformée
Additifs	-l'eau distille -acide sulfurique H ₂ SO ₄ d=1.4 - dynel flock (polypropylène coupé sous forme de fibre)	-l'eau distille - acide sulfurique H ₂ SO ₄ d=1.4 - dynel flock -l'huile -mélange noir
Couleur de la plaque	Jaune claire	Vert olive
La pâte	Composition chimique de la pâte (3 PbO, PbSO ₄)	

Tableau I-2 : Composition de la pâte.

c) Curing:

Les plaques non formées sont mises dans un tunnel pour le mûrissage de la pâte, il se fait en deux étapes successives à une température de 70°C :

c-1) Humidification:

Elle consiste à exposer les plaques pré séchées pendant 24 heures dans une atmosphère riche en vapeur d'eau pour gonfler la pâte par l'insertion des molécules d'eau dans la plaque.

c-2) Séchage:

Cette opération sert à extraire les molécules d'eau en augmentant ainsi la surface de contact acide – grains d'oxyde.

Cette opération, qui peut durer quelques jours, a plusieurs buts [18]:

- assurer la cohésion de la pâte, en favorisant le développement de la cristallisation du sulfate de plomb.
- assurer l'accrochage de la pâte sur la grille support (réaction grille-pâte),
- faire passer le maximum de plomb métal résiduel à l'état oxyde.

d) Atelier Formation :

A ce stade, les plaques négatives et positives non formées sont déposées dans des bacs qui contiennent l'acide sulfurique de densité 1,05. Sous l'action d'un courant électrique continu pendant 20 h, les plaques se forment donnant PbO_2 à la positive et Pb à la négative.

Après la formation les plaques sont introduites dans des bassins remplis d'eau déminéralisée afin d'éliminer l'acide en excès.

e) Atelier Séchage:

Les plaques négatives et positives formées sont séchées différemment comme suit:

- Les plaques positives sont séchées dans un four de séchage à une température de 80°C.
- Les plaques négatives sont séchées dans des fours sous vide ou sous un gaz inerte pour ne pas s'oxyder.

f) Atelier Ebarbage:

Les plaques formées sont brossées au niveau des drapeaux et coupées en deux. Le but du broissage est de débarrasser les plaques des poussières afin de faciliter leur montage.

g) Atelier Enveloppement:

Les plaques positives sont enveloppées dans un séparateur et disposées en alternance avec les plaques négatives de telle façon que les drapeaux des plaques positives soient dans un côté et les drapeaux des plaques négatives au côté opposé.

h) Atelier C.O.S (casting on the strap):

Les plaques sont soudées au niveau des drapeaux pour les assembler entre elles, l'ensemble ainsi formé appelé « élément » puis sont mises dans les bacs.

i) Chaîne de production :

Les batteries non finies sortant de l'atelier C.O.S passent dans la chaîne de production où le couvercle est soudé à chaud au bac puis les batteries subissent les tests de court-circuit et l'étanchéité, elles sont étiquetées et emballées avant d'être stockées.

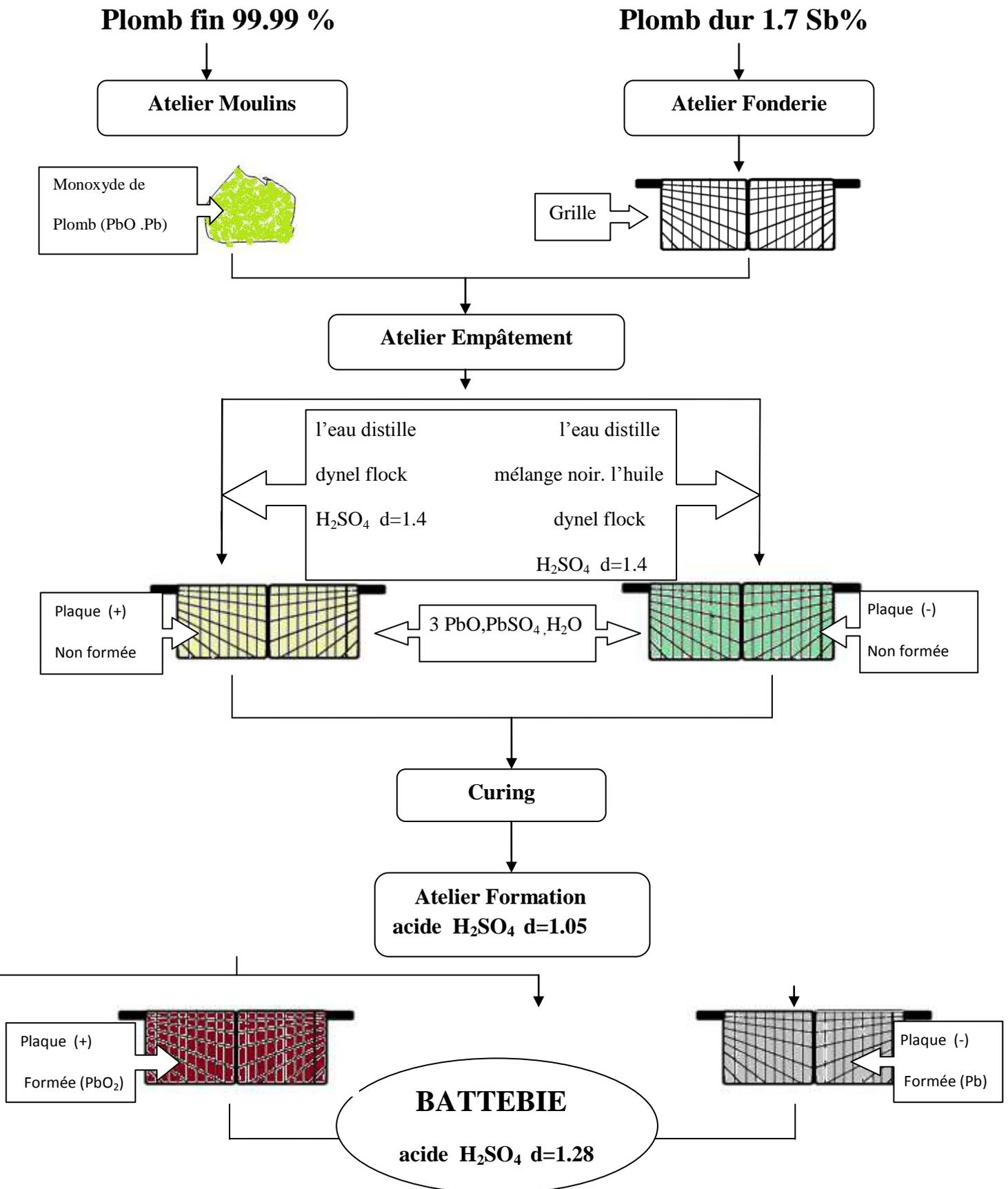
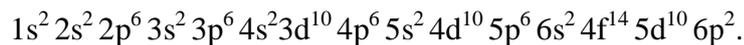


Figure I.2 : Procédé technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb

B- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PLOMB ET SES OXYDES**I-2) Généralités sur le plomb et ses oxydes et ses sulfates****I-2-1) Le plomb et ses oxydes****I-2-1-1) 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 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante:



Le plomb est un métal gris bleuâtre, Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939 \text{ \AA}$). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température d'ébullition avoisine les 1726.39 °C, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal.

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2, +3 et +4 [19]. La valence +1 quelque fois signalée (sous oxyde PbO_2 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 métaplobates non stœchiométriques.

I-2-1-2) Les métaplobates (Pb_2O_3)

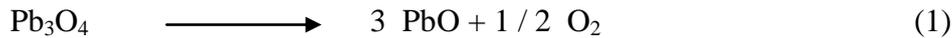
Pb_2O_3 de couleur rouge orangée ou poudre noire se décompose à 360 °C environ pour former le minium (Pb_3O_4).

I-2-1-3) L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4)

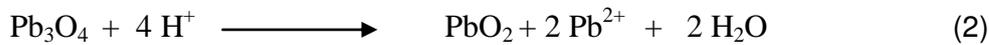
Il est commercialisé sous le nom de minium en Europe. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb_3O_4 se décompose à 500 °C et fond à 830 °C.

Certains auteurs [20] le considèrent comme un oxyde mixte de formule $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$. Il est obtenu par oxydation du plomb à l'air libre à la température de fusion. Il contient

généralement du PbO en quantité non négligeable ce qui demande certaines précautions pour le purifier. Il se décompose par la chaleur en PbO et en oxygène selon



En milieu acide le minium se dismute pour donner du bioxyde de plomb et un sel de plomb divalent selon:



D'après L.Seigneurin et J.Brenet [21] le minium réagit avec l'acide nitrique pour donner un mélange des deux variétés α et β PbO₂. Leur proportion est liée à la concentration en acide.

I-2-1-4) Le monoxyde de plomb

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

on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [22]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5 °C. Lors d'un refroidissement la transformation de β PbO \rightarrow α PbO est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [23].

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

Les structures sont représentées sur les **Figures (I-4) et (I-5)**.

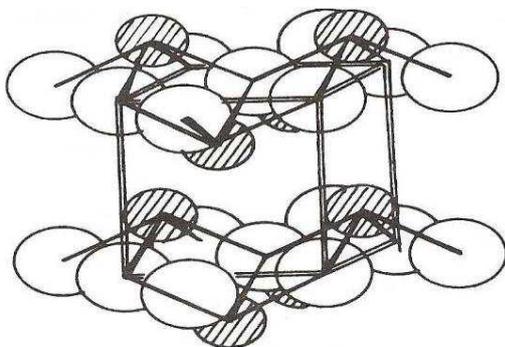


Figure I-4 : Structure tétragonale de α PbO.

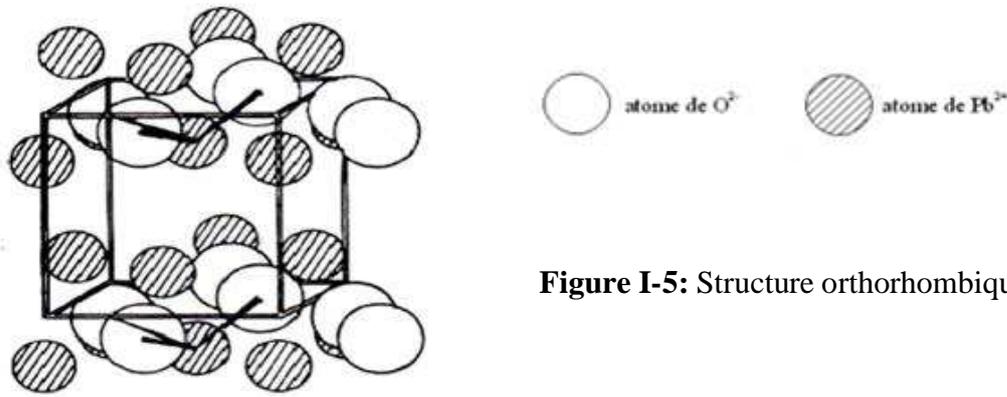


Figure I-5: Structure orthorhombique de β PbO.

I-2-1-5) 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 [24], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [25] 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 [22] a mesuré la résistivité de β PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20 °C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Thomas [26] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose en minium Pb₃O₄ dès 400 °C sous pression d'oxygène d'une atmosphère, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [19].

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 [27]. 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 PbO_2 sont plus grand par rapport à ceux de β PbO_2 , par contre la surface de β PbO_2 est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α [28].

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

- aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.
- à l'isolation électrique par formation d'une couche de PbSO_4 non conductrice électronique à l'interface masse / électrode.
- au mauvais contact entre les particules de la masse active provoquée par la formation progressive de cette substance non-conductrice.

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb présentés dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par la méthode de diffraction R-X [26] ou diffraction des neutrons [30-32].

a) Structure de α PbO_2

La forme α PbO_2 a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [33] puis identifiée par Zaslavskii *et al.* [34], dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active, à des pH faiblement acide, c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque.

Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO_2 par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O^{2-} (voir **figure I-6**). Weiss [35] a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a, b, c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

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

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

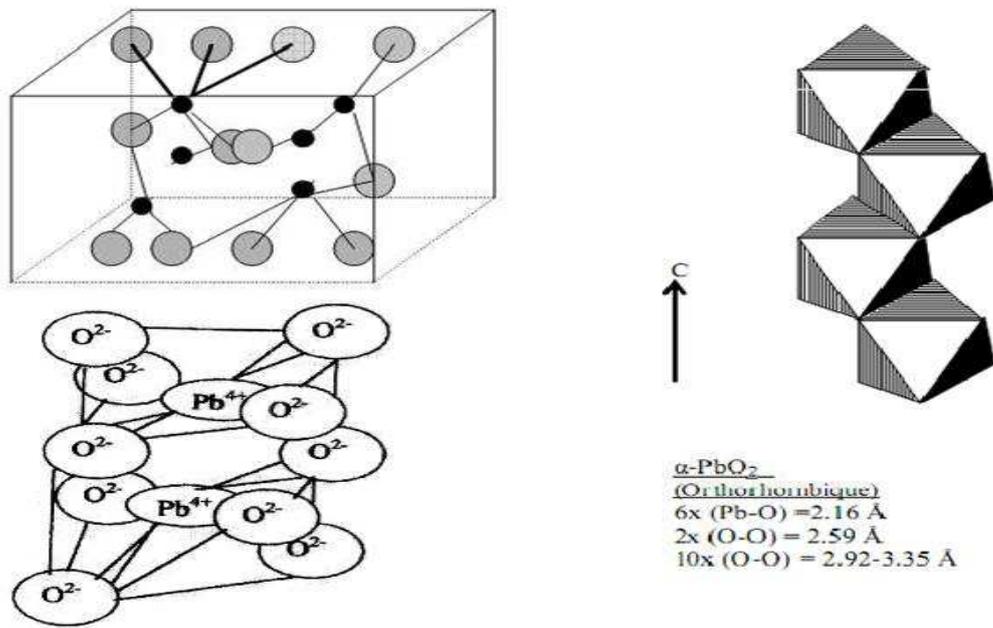


Figure I-6 : Schéma représentatif de la structure de $\alpha\text{ PbO}_2$.

Le premier mécanisme d'obtention de $\alpha\text{ PbO}_2$ d'après Pavlov [36,37] montre que cette phase est obtenue par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Le deuxième mécanisme d'après Pierson et Zerroual et Guillon [38, 39] $\alpha\text{ PbO}_2$ est le résultat d'une réaction électrochimique du Plomb (II), cette réaction a lieu à l'intérieur des pores dans les zones basiques.

b) Structure de $\beta\text{ PbO}_2$

La variété $\beta\text{ PbO}_2$ cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (voir **figure I-7**). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [40] attribuent aux paramètres a et c définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes :

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

Chaque ion Pb (IV⁺) est au centre d'un octaèdre presque régulier formé de six ions O²⁻. Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.16 Å.

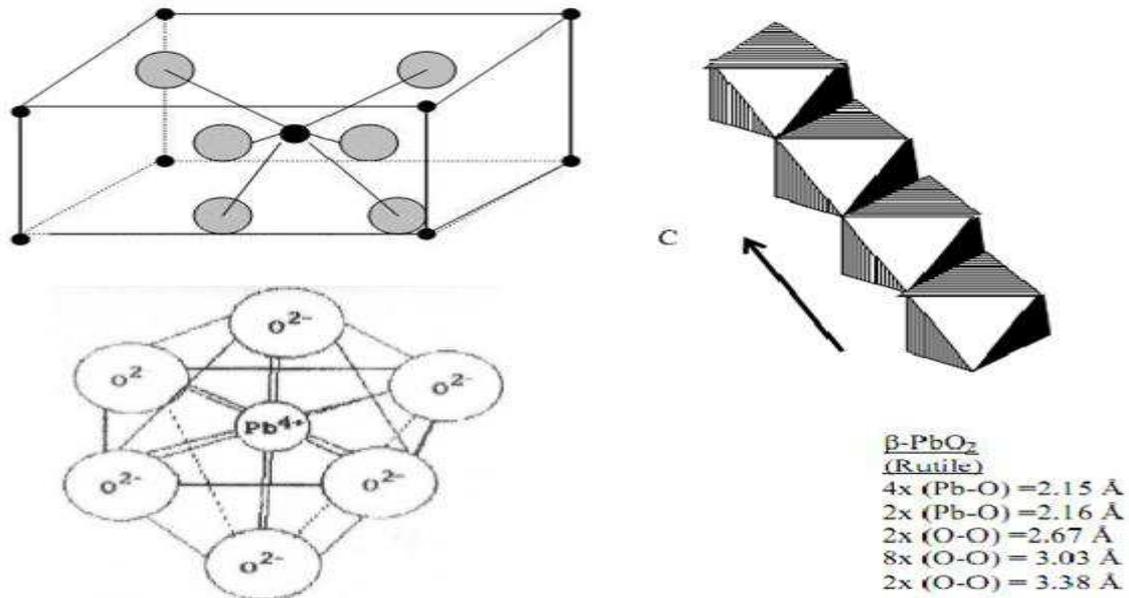


Figure I-7 : Schéma représentatif de la structure de β PbO₂.

Une description détaillée de la texture de la matière active positive proposée par Pavlov et Dimitrov [41, 42] est présentée sur la figure I-8.

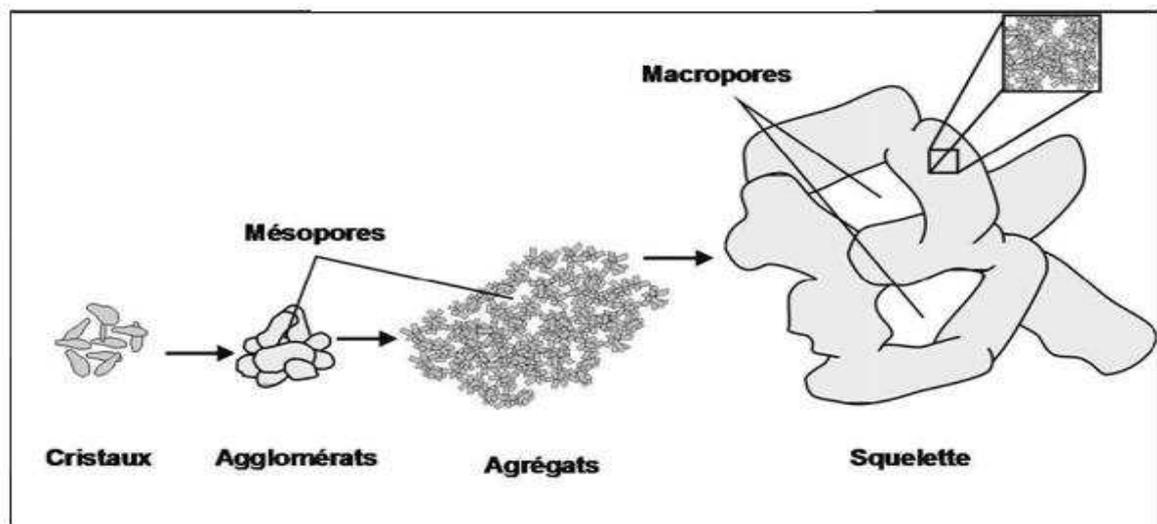


Figure I-8: Schéma de la texture de la matière active positive.

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de PbO₂, qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des

agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [43].

La **figure I-8** 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 [43].
 - 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 [42,43].

C) Activité électrochimique du bioxyde de plomb

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge-décharge a été liée depuis longtemps [44] à la diminution des espèces hydrogénés 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 [45] d'établir l'existence des espèces protonées au sein du réseau cristallin de PbO_2 .

En fonction de ces résultats, ils ont proposé le modèle dit «hydrogen- loss » où 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, Moseley *et al.* [46] 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.* [47] 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 [45], Hill et Jessel [48] 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 [49,47-50]. 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 [51- 53].

D.Pavlov [51, 54] a conclu que la structure de la masse positive est partiellement cristalline et 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 [49, 55, 56, 57] 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 accentuée dans le cas de α - PbO_2 .

Une distinction a été faite entre les différentes formes d'existence des espèces protonnées 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 [58], 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 [59] propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre $\text{PbO}_{2-x}(\text{OH})_y$ et $\text{PbO}_{2-x}(\text{H}_2\text{O})$.

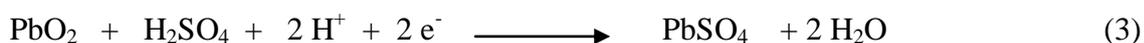
L'examen de ces différentes investigations montre que la bonne conductivité des bioxydes de plomb peut être liée à la fois à la non-stœchiométrie et à la présence des protons.

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.

d) 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 [60] 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.* [61] ont proposé pour la variété β PbO_2 le mécanisme suivant :





Garche [62] propose d'une façon générale le mécanisme suivant :



Selon Pavlov *et al.* [63], 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.* [64] propose un mécanisme avec deux réactions électrochimiques chacune à un électron selon :



Suivi d'une réaction chimique selon



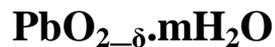
Dans un autre travail récemment publié par Fitas *et al.* [57] ont montré que le départ de l'eau de surface et aussi l'eau de structure diminue la capacité de α et β PbO_2 et influe considérablement sur la valeur du coefficient de diffusion du proton.

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 .

e) Caractérisations physico-chimiques de PbO₂

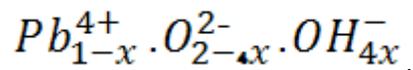
Formule chimique

Une distinction a été faite entre les différentes formes des espèces protonées dans PbO₂ (molécules d'eau ou espèces hydroxyle OH) ce qui a conduit un certain nombre d'auteurs à énoncer différents formalismes. L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO₂ a été proposée par plusieurs auteurs [65] pour qui la déficience en oxygène est compensée par des molécules d'eau et la conductivité électrique de PbO₂ est associée à l'excès de plomb présent dans la structure selon.



Certains auteurs [66,67] ont montré la présence d'une déficience en plomb en effectuant les mesures de diffraction neutronique. Le déficit de charge dû aux lacunes de plomb pourra être compensé par l'eau de structure qui peut exister sous forme d'ions OH⁻ remplaçant ainsi les ions O²⁻.

Rüetschi [68] a trouvé que les rayons ioniques des ions O²⁻ et OH⁻ sont très similaires ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ et $r_{\text{OH}^-} = 1.37$) ce qui permet la substitution des O²⁻ par OH⁻ sans qu'il y ait des changements notables dans les paramètres de maille et donc pas de déformation du réseau. Il proposa la formule chimique suivante :



Ceci signifie qu'une lacune de plomb est compensée par quatre protons présents sous forme de groupement hydroxyle comme le montre la **figure I-9**.

Ce modèle de lacunes de plomb montre la présence et la teneur en hydrogène dans PbO₂ mais la validité de cet écart de stœchiométrie restait en doute. La détermination des teneurs en ions Pb⁴⁺ par titrage iodométrique et du plomb total par analyse thermogravimétrique a montré qu'il existe une corrélation entre la teneur d'hydrogène dans PbO₂ (mesurée par transmission de neutron) et la différence entre le Pb total et Pb⁴⁺.

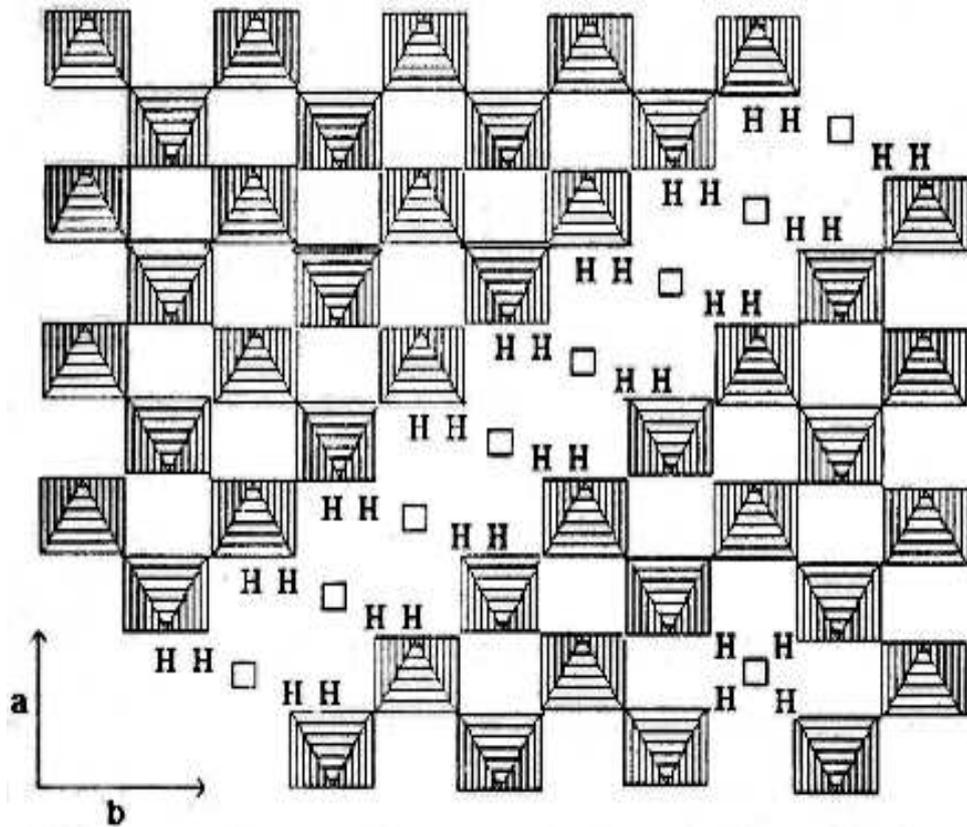
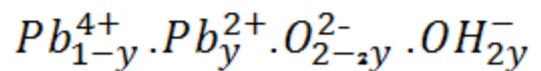
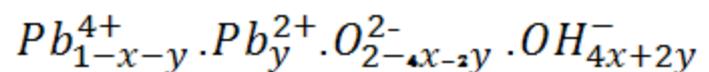


Figure I-9: Schéma de la structure de α - PbO_2 dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb [69].

En conséquence il a été suggéré que l'incorporation d'une quantité d'hydrogène dans PbO_2 lors de sa formation peut entraîner la substitution d'une fraction d'ions Pb^{4+} par des ions Pb^{2+} [70] conduisant ainsi à la formule chimique suivante :



Tenant compte de ses considérations, Rüetschi [68,69] proposa un nouveau modèle de lacune de plomb (voir **Figure I-10**) toute en considérant que toute l'eau de PbO_2 se trouve sous forme d'ions OH^- associés à des lacunes en Pb^{4+} ou en ions Pb^{2+} selon :



On désigne par x la fraction de lacune d'ions Pb^{4+} et par y la fraction d'ions Pb^{4+} substitués par les ions Pb^{2+} .

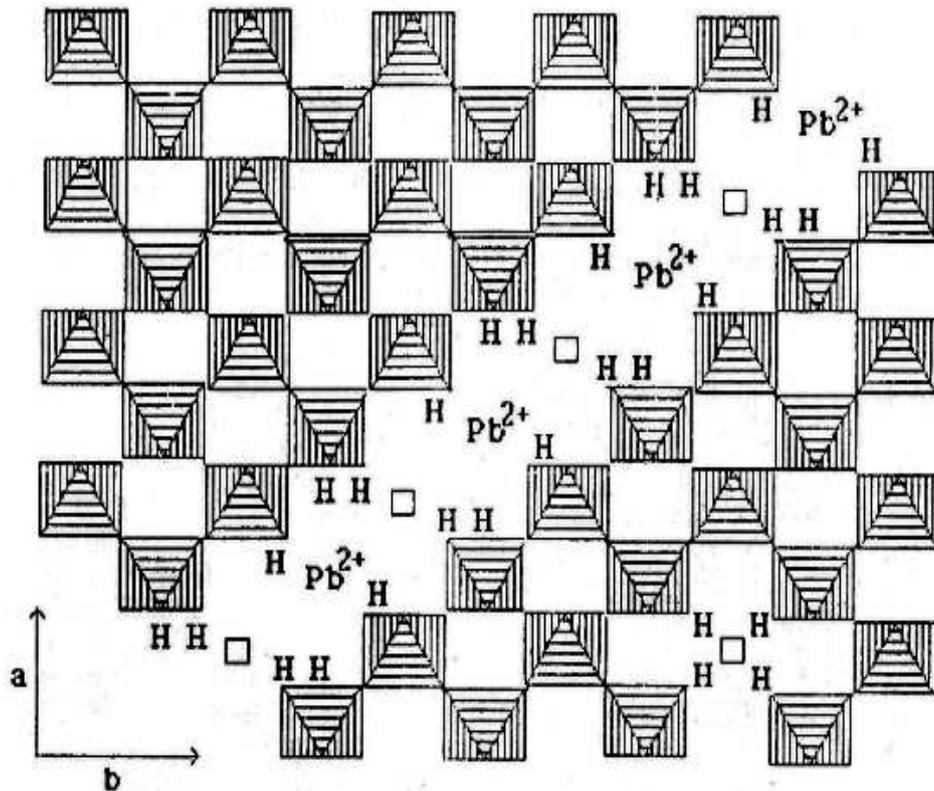


Figure I-10: Schéma de la structure de α - PbO_2 dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb [69].

I-2-1-6) Les sulfates de plomb

a) L'Anglésite

L'Anglésite est un minéral composé de sulfate naturel de plomb PbSO_4 , cristallisant dans le système cristallin orthorhombique (Figure I-7)

Les paramètres de maille correspondant à cette phase ont été déterminés par R. James et W. Woud [71], puis après affinés par M. Miyaque *et al.* [72]. Ces auteurs donnent les valeurs suivantes :

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

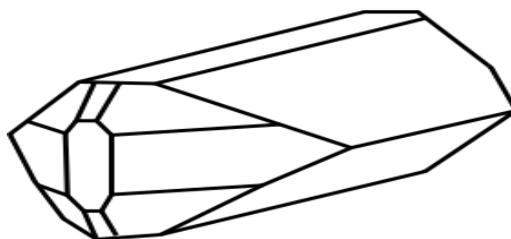


Figure I-11 : Cristal d'Anglésite

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, blancs.

Le 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 [73]. La transformation de ce dernier en PbO_2 et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée par différents auteurs [74-79]. Des études ont été faites sur l'obtention du β PbO_2 par oxydation de sulfate de plomb en milieu sulfurique [80]. Takehara et Kanamura ont étudié l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le processus de l'oxydation de $PbSO_4$ en PbO_2 sur un substrat en or et d'argent [81-84].

Le même travail a été réalisé par B.Monahof et D. Pavlov [85] en déposant le PbO_2 par oxydation du $PbSO_4$ par voltampérométrie cyclique sur un substrat en plomb.

b) Le sulfate tribasique de plomb (3BS)

La structure cristalline de sulfate tribasique de plomb ($3 Pb \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$) noté 3BS a été déterminée par combinaison de la diffraction aux rayons X et la diffraction neutronique [86]. Les paramètres de la maille sont

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

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 [86] (figure I-12).

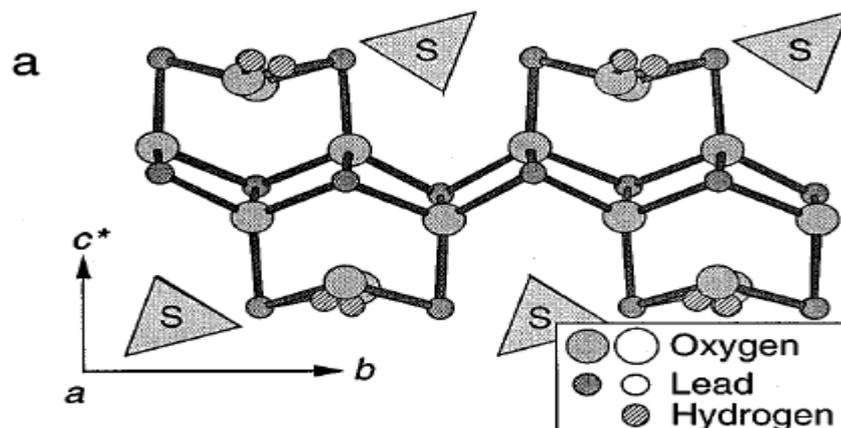


Figure I-12: Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de $(3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O)$

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.

La première étape de ce procédé est la préparation d'une pâte en mélangeant l'oxyde de plomb (α et β PbO avec du Pb libre) avec l'eau et l'acide sulfurique. La pâte résultante est un mélange de 3BS avec d'autres composés tels que le plomb non réagi, l'oxyde de plomb avec les deux variétés (α et β), et parfois le sulfate tétra basique de plomb (4 BS). Après empattage sur des grilles d'alliage de plomb, les plaques sont traitées dans une atmosphère fortement humide aux températures variant entre 60 et 100 °C pour le quel le 3BS est transformé en 4BS, et se recristallisent.

Plusieurs méthodes de synthèse de 3BS ont été étudiées. La première méthode est obtenue par mélange de PbO avec du H_2SO_4 et H_2O comme dans le processus industriel, des échantillons purs de 3BS ne seront pas obtenus [87]. A. Delahaye–Vidal et F. Vallat– Joliveau ont étudié le mécanisme de la réaction :



Les résultats mènent à la conclusion que l'oxyde de plomb ne réagit pas complètement en raison des facteurs cinétiques ; seulement un mélange de PbO et de 3BS peut être préparé par cette méthode.

Une étude cristallographique par diffraction R-X faite par L.Zerroual et ces collaborateurs [88] sur les pâtes d'oxydes et sulfates basiques de plomb préparées à 35 °C par acidification de PbO par une solution de H_2SO_4 a montré la présence de :

- Cristaux de sulfates de plomb tribasique hydraté $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Cristaux de sulfates de plomb monobasique $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$.
- Deux variétés d'oxydes de plomb α et β PbO.

Dans les nombreux travaux publiés par les auteurs [89-91], il a été montré que la poudre de plomb industrielle est une phase homogène de particules de plomb partiellement oxydées en surface. C'est un mélange homogène de PbSO_4 et de α PbO qui constituent la partie active de l'électrode, il a été montré aussi que le $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sulfate tribasique de plomb hydraté est le produit de base dans la masse positive non formée. C'est de ce composé que vont dépendre le rapport α/β PbO_2 dans la plaque positive, la capacité et la durée de vie de l'électrode positive.

Nous remarquons que la variété α PbO_2 est stable en milieu basique tandis que la variété β PbO_2 est stable en milieu acide, un mélange de α et β PbO_2 peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire (figure I-13)

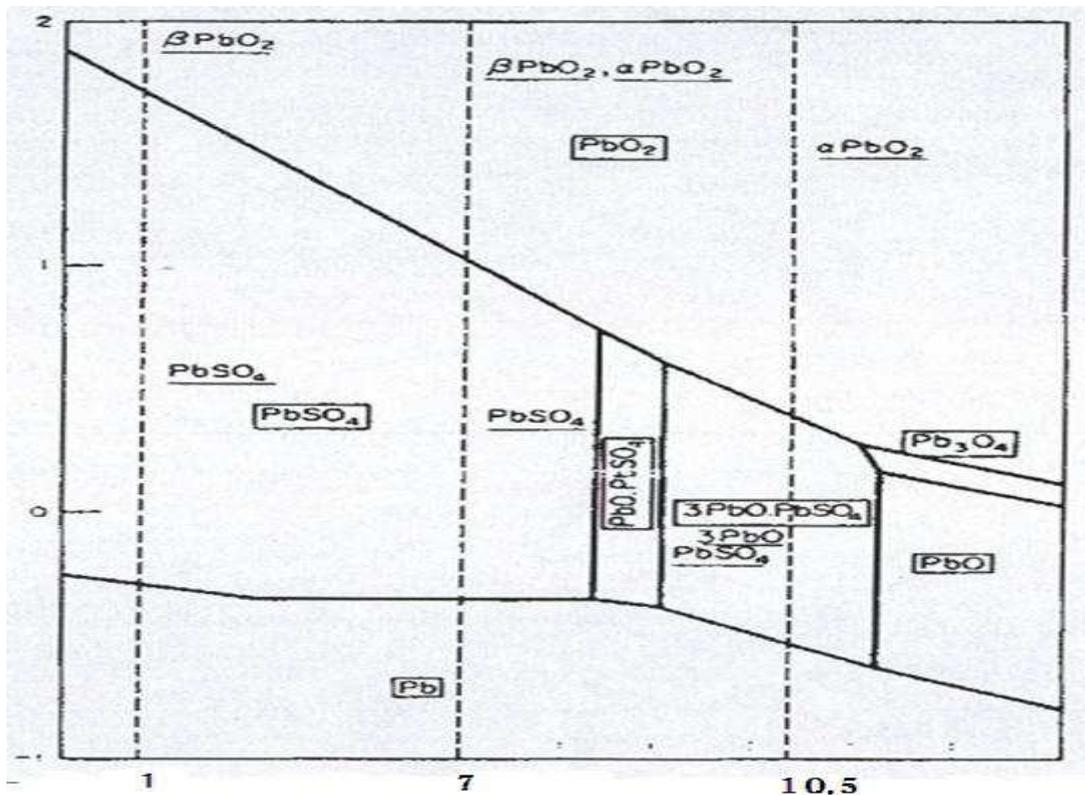


Figure I-13: Diagramme tension – pH du plomb en présence des ions sulfatés [92].

Récemment M.Dimitrov et ses collaborateurs ont étudié les processus qui ont lieu lors de l'immersion des plaques à base de sulfate tribasique de plomb ($3 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans l'acide sulfurique et leur influence sur la performance de la batterie [93].

c) 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 [94,95].

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 [96], 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 [97-101].

I-2-1-7) Les oxydes intermédiaires : PbO_x

I-1-1-7-a) Obtention des oxydes intermédiaires

Au début de ce siècle plusieurs chercheurs [102-104] ont signalé l'existence des oxydes de plomb dont la composition ne répond pas à celle des oxydes connus. Les recherches ont porté sur le nombre et la nature de ces oxydes préparés par voie humide ou par voie sèche (décomposition ou oxydation de sels de plomb).

Par voie humide le $\text{PbO}_{1.40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparée par action de H_2O_2 sur une solution de plombite alcalin le $\text{PbO}_{1.50} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Elle est préparée en mélangeant des solutions de plombites et de plombates. Cet oxyde est préparé aussi en oxydant par l'eau de brome une solution alcaline saturée par le monoxyde de plomb.

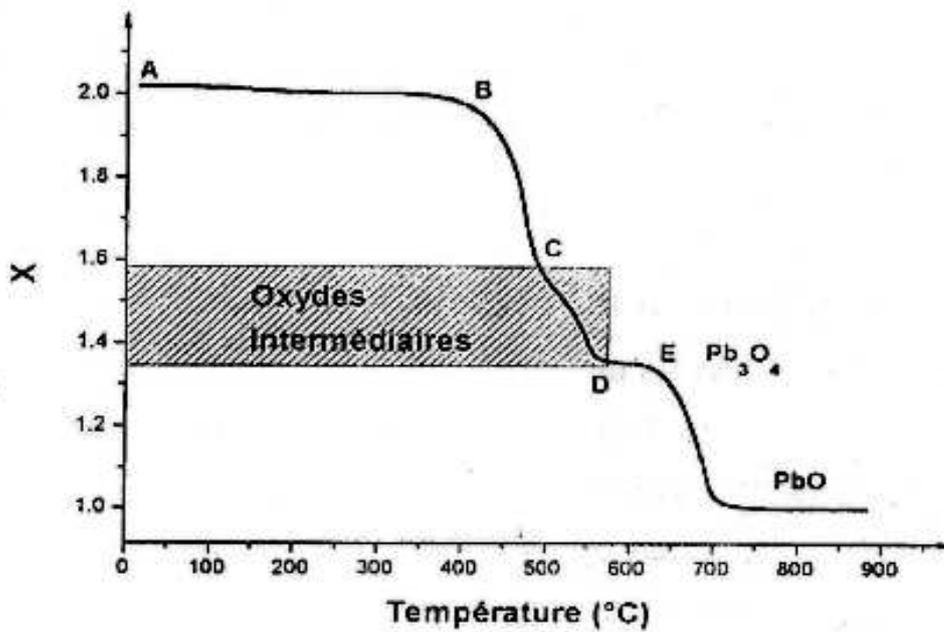
F.Jirsa [105] a déposé sur des électrodes de palladium un composé jaune flocculent, de formule $\text{PbO}_{1.33}$ en électrolysant en courant alternatif des solutions de plombites de potassium.

La préparation de ces oxydes par voie humide a été abandonnée et la plupart des travaux consistent à préparer ces oxydes par voie sèche, soit par décomposition thermique de PbO_2 , soit par oxydation de PbO .

Les **figures I-14** et **I-15** montrent le domaine d'existence de ces oxydes intermédiaires obtenus par décomposition thermique de $\beta\text{-PbO}_2$.

Dans la zone de température allant de l'ambiante à 300 °C on observe un pic endothermique très aplati montrant le départ de l'eau d'hydratation. La fusion de PbO se traduit par un pic très marqué au delà de 850 °C.

Dans la plage de température comprise entre 300 et 700 °C on observe trois transitions endothermiques qui correspondent respectivement au changement de phases suivantes :



I- Figure I-14 : Thermogramme de $\beta\text{-PbO}_2$ [106]

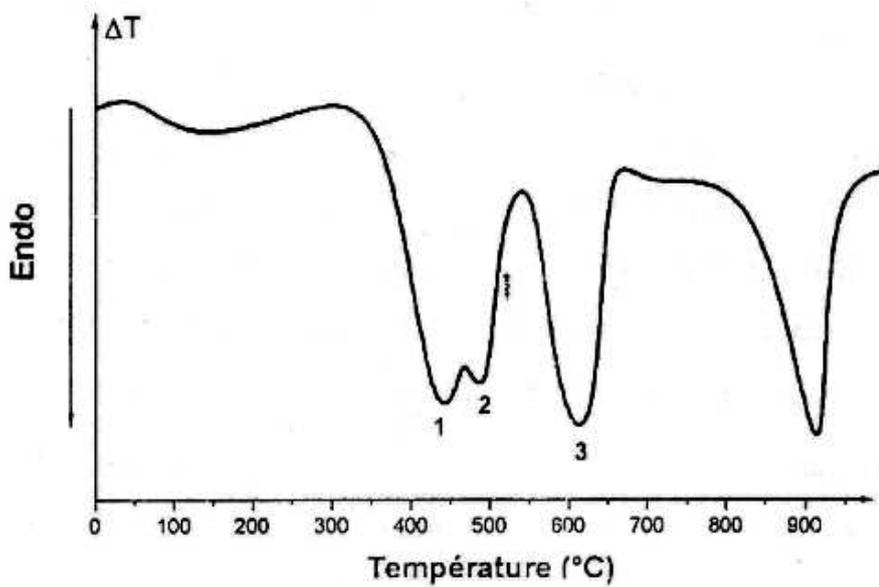


Figure I-15: Analyse thermique différentielle de $\beta\text{-PbO}_2$ [106].

On remarque que les deux premières transitions se produisent dans un intervalle étroit de température, les oxydes intermédiaires étant aisément transformés en Pb_3O_4 .

I-2-1-8) Rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction de PbO_2 en milieu sulfurique :

L'élément le plus sensible de l'accumulateur au plomb-acide est généralement l'électrode positive. Le taux d'utilisation de la matière active positive contrôle la capacité de la batterie. Sa dégradation progressive lors des cyclages est aussi souvent à l'origine d'une perte de capacité prématurée. La dégradation des électrodes positives repose sur la modification de la texture et de la structure de la matière active au cours des cycles, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la perte prématurée de capacité. Nous présenterons ici le modèle gel-cristal développé par Pavlov [107].

I-2-1-9) Le modèle gel-cristal :

Des agglomérats et des particules de la matière active positive observés au microscope électronique à transmission ont permis à Pavlov de distinguer deux zones :

L'une constituée de PbO_2 cristallisé et une autre amorphe et hydratée, ces observations l'ont conduit à proposer un nouveau concept pour décrire la texture de la matière active positive [108]. D'après ce concept gel-cristal, la matière active et la couche de corrosion sont composées de zones cristallines de structures α et β - PbO_2 et de zones gel constituées de chaînes de polymères linéaires hydratées de type $PbO(OH)_2$, dont une représentation est proposée dans la **Figure I-16**.

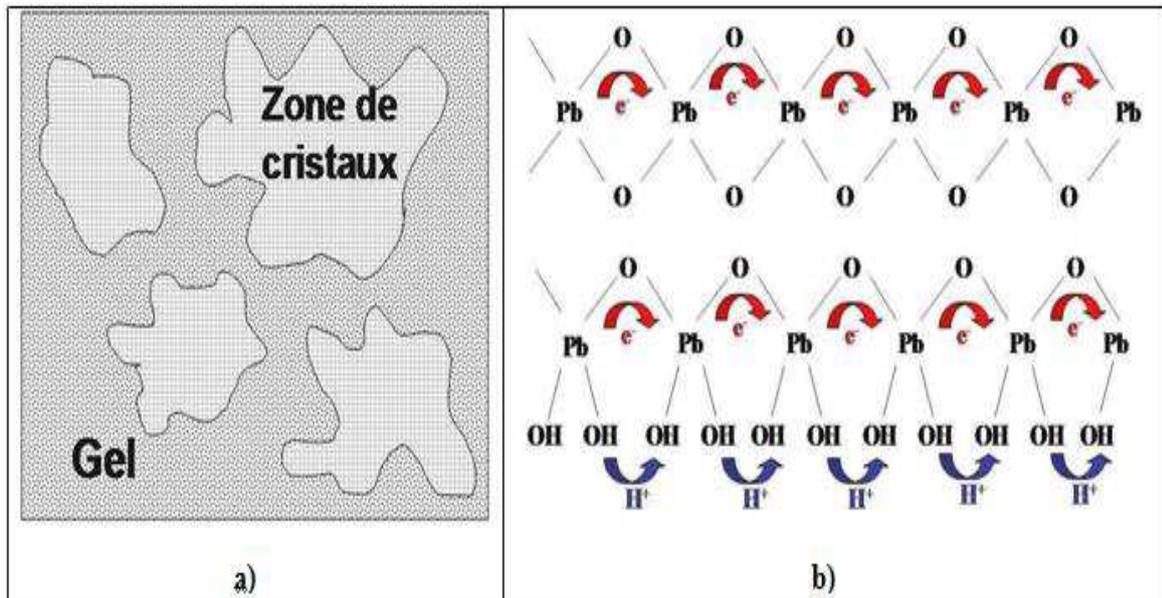


Figure I-16 -: Représentations schématiques du modèle gel-cristal de Pavlov : a) la texture de matière active positive et b) la conduction électronique et protonique dans une zone [109]

Les zones gel assurent la conduction électronique et protonique dans la matière, nécessaires aux réactions de décharge de PbO_2 , qui ont lieu dans les zones gel [110].

Les électrons et les protons se déplacent le long des chaînes de polymères en maintenant l'électro-neutralité dans les zones gel comme le montre la **figure I-16**.

Un équilibre entre les zones amorphes et les zones cristallines est nécessaire pour apporter des propriétés de conduction optimales à la matière active positive. La concentration des zones gel semble déterminer la capacité des plaques [111]. Selon Pavlov, la perte prématurée de capacité est liée à une baisse de la concentration des chaînes de polymères au cours du cyclage qui déstabilise donc l'équilibre entre les zones cristallines et les zones gel.

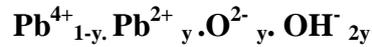
La réactivité électrochimique de PbO_2 est liée directement à l'existence d'espèces protonées dans le réseau cristallin. Cette caractéristique a amené plusieurs auteurs à proposer divers formalismes pour ce composé.

Dans un premier temps J. P. Pohl et coll [112,113] ont écrit le composé sous la forme :



$\text{PbO}_{2-\delta} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ Où δ désigne la déficience en oxygène, et m désigne le nombre de molécules d'eau.

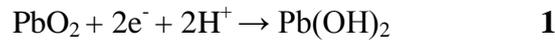
Récemment Rüetshi *et coll.* [114,115] ont proposé un schéma détaillé de la structure $\text{PbO}_{2-\delta} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ cristallographique de PbO_2 et sur la base de ce modèle ils attribuent au PbO_2 la formule suivante :



Ils désignent par y , la fraction d'ion Pb^{4+} substitués par les ions Pb^{2+} .

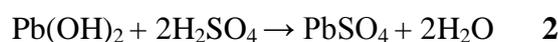
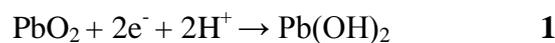
Dans leurs études, Boher *et coll.* [116] ont montré que l'eau influe d'une manière importante sur la capacité de décharge de l'électrode. Etant donné que cette eau est répartie en eau de surface et en eau de structure, chacune joue son rôle.

L'équipe de Pavlov [117] a proposé le mécanisme de réduction électrochimique à deux électrons de PbO_2 en milieu sulfurique donnant l'hydroxyde de plomb qui réagit chimiquement avec les sulfates pour former le sulfate de plomb selon les réactions suivantes :



Pour bien illustrer le rôle des OH^- dans le mécanisme de réduction, Fitas *et coll.* [118] ont proposé d'effectuer des études en milieu sulfurique avec des échantillons n'ayant subi aucun traitement et des échantillons traités thermiquement à 140 et 230°C. Ces températures ont été choisies sur la base du spectre d'analyse thermique différentielle. La première valeur de température correspond au départ de l'eau de surface alors que la seconde correspond au départ de l'eau de structure

Pavlov [117] a proposé un mécanisme de réduction selon deux réactions électrochimiques, chacune d'elles met en jeu un électron :



Le schéma suivant (**figure I-17**) représente le rôle de chaque type d'eau dans la masse active.

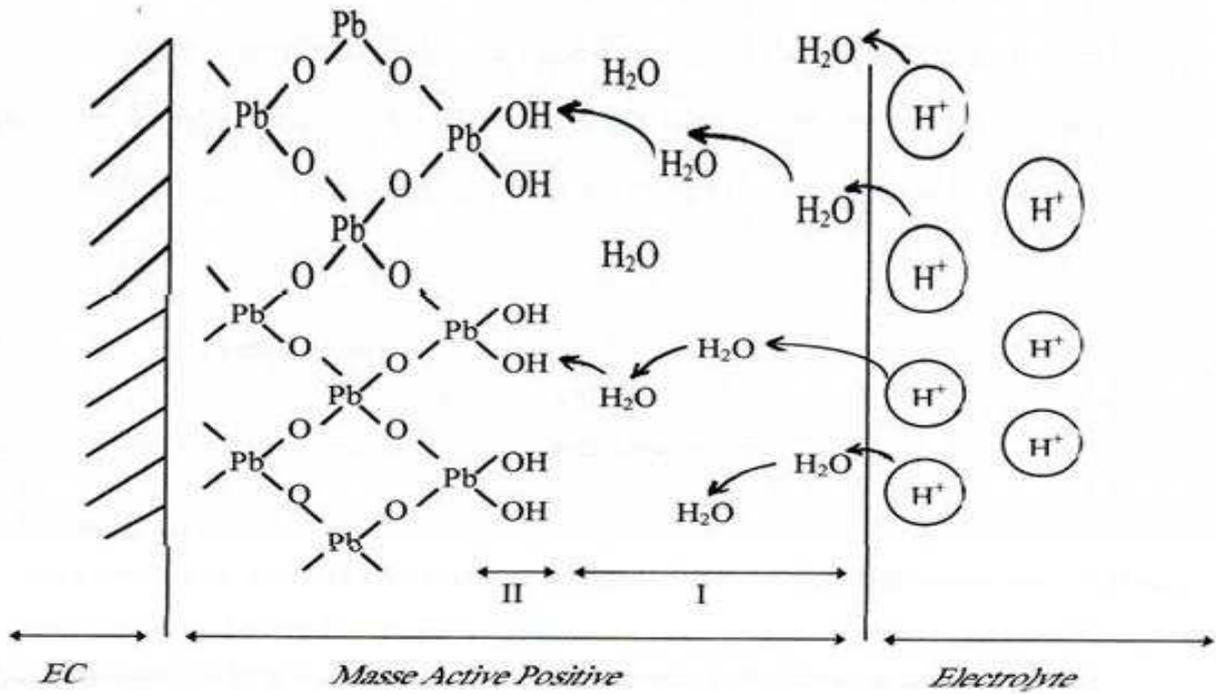


Figure I-17 : Schéma représentatif du rôle de chaque type d'eau dans la masse active positive

Partie II

Etude bibliographiques sur les additifs ajoutés à la masse active (PbO₂)

Nous exposerons dans la partie les différents additifs qui peuvent être utilisés pour augmenter la capacité de la batterie.

II-1) Amélioration de la conductivité ionique

La conduction ionique peut être augmentée en favorisant la diffusion de l'électrolyte. Une solution consiste à augmenter la porosité de l'électrode en contrôlant par exemple la densité des pâtes lors de leur fabrication.

II-2) Augmentation de la porosité par un procédé de fabrication de la pâte contrôlé

La porosité et la densité des matériaux actifs peuvent être contrôlées en ajustant les quantités d'acide sulfurique et d'eau lors de la fabrication de la pâte.

Les matériaux actifs positifs avec une porosité importante permettent de délivrer une capacité importante au début du cyclage du fait de leur large surface spécifique [119]. Cependant l'effet est de courte durée et la batterie s'arrête plus rapidement que si les matériaux actifs avaient une porosité plus faible, à cause d'une importante fragilité par manque de cohésion de matières actives [120]. Une autre alternative est d'utiliser des additifs de porosité directement dans la pâte.

II-3) Les additifs de porosité

Dietz [121] et Baker [122] suggèrent de classer les additifs de porosité selon leurs modes de fonctionnement et proposent de distinguer les additifs selon :

- Qu'ils modifient les propriétés physico-chimiques des matériaux actifs en modifiant leur texture initiale.

- Qu'ils entraînent la diffusion de l'électrolyte par électro-osmose en cyclage.

Nous avons choisi de faire l'inventaire des additifs testés jusqu'à présent en suivant la classification proposée par Dietz et Baker.

- **Les additifs qui modifient la texture initiale**

Le plus souvent, l'ajout d'additifs a un impact sur la texture initiale des matériaux actifs. En modifiant leur texture, les caractéristiques électrochimiques des matériaux actifs mûris ou formés sont fortement modifiées. La capacité et la durée de vie des électrodes sont donc

affectées.

En 1985, Dietz et al. [121] ont étudié les effets de l'ajout de 0.2 à 2 % en masse de carboxyméthylcellulose, et de noir d'acétylène dans les matériaux actifs d'électrodes positives à plaque plane. Une augmentation de la capacité d'absorption de l'eau lors de la fabrication des matériaux actifs et une accélération de l'oxydation du plomb libre, c'est-à-dire finalement une augmentation de l'efficacité de murissage ont été constatées. Il en résulte une augmentation du volume poreux des matériaux actifs mûris. Ferreira et al. [123] ont montré que l'utilisation de microfibrilles de verre permet également d'augmenter la capacité d'absorption de l'eau de la pâte lors de sa fabrication.

Plus tard, Edwards et al. [124] ont étudié l'effet de l'ajout de microsphères de verre. Ces additifs sont des sphères en verre de 20 à 50 μm , inertes et non-conductrices, dans lesquelles l'électrolyte ne peut pas pénétrer. Les chercheurs ont testé l'ajout de 1.1 à 6.6 % de microsphères dans les matériaux actifs des électrodes positives. Ils constatent que la densité des pâtes modifiées diminue proportionnellement avec l'ajout de ces microsphères une importante augmentation du taux d'utilisation de la matière active a pu être mise en évidence principalement pour de forts régimes de décharge. Ils ont ensuite montré que l'augmentation du taux d'utilisation de la matière active est liée à sa faible densité, qui permet à une plus grande quantité d'électrolyte de pénétrer dans la pâte et de réagir.

En tenant compte des résultats de mesures de densité et de mesures de porosité par immersion des matériaux actifs mûris dans l'eau, les auteurs ont attribué cette augmentation du taux d'utilisation à une augmentation du volume spécifique de la pâte.

Wang et al. [125] ont étudié les effets de l'ajout de 0.5 % de graphite expansé dans la pâte positive d'électrodes à plaque plane. Une augmentation significative ($> 20\%$) du taux d'utilisation a pu être obtenue sur les 20 premiers cycles mais des phénomènes d'effritement accentués ont conduit à une inactivité prématurée des électrodes.

En modifiant la porosité des matériaux actifs mûris, l'ajout des additifs peut aussi modifier l'étape de formation ou de première charge. En effet, lors de l'ajout de 0.2 à 1 % en masse de noir de carbone ou de 2 % en masse de flocons de verre recouverts d'oxyde d'étain, Dietz [121] et Lam [126] ont noté une augmentation de l'efficacité de la formation qui peut être en partie attribuée à un même phénomène. L'ajout de ces deux additifs conduit à une augmentation du volume poreux par la formation de pores de taille supérieure à 0.1 μm de diamètre et à une augmentation de la surface spécifique de la pâte mûrie. Il en résulte la

synthèse d'une grande quantité de α -PbO₂ connu pour assurer une meilleure tenue mécanique que le β -PbO₂ lors de l'étape de formation. Les performances initiales des électrodes, composées de PbO₂ selon un ratio α / β important, sont alors fortement augmentées du fait d'une meilleure tenue mécanique de la matière active.

Tokunaga et son équipe [127] ont publié plusieurs articles sur l'effet de l'ajout de graphite dans la matière active positive des batteries ouvertes. Des fortes augmentations du taux d'utilisation de matière active pour de forts régimes de décharge sont observées lors d'ajout d'au moins 0.2 % en masse de graphite. Il apparaît que le taux d'utilisation et la capacité sont directement proportionnels à l'augmentation de la porosité de la matière active formée.

L'augmentation de porosité peut être attribuée à une augmentation du volume des pores de plus de 2 μm de diamètre dans les matériaux actifs formés. Rappelons que la matière active positive a deux fonctions : elle participe à la réaction électrochimique mais elle joue aussi le rôle de support pour assurer la circulation de l'électrolyte.

Selon Tokunaga, les pores de cette dimension assurent la diffusion de l'électrolyte. Ainsi l'ajout de graphite permet de renforcer la texture des électrodes en créant un bon réseau de circulation d'électrolyte. Ainsi une importante quantité de matière active participe aux réactions électrochimiques jusqu'au cœur de l'électrode qui se charge uniformément.

- **Les réservoirs d'électrolyte et autres**

On distingue des additifs qui modifient la texture initiale et donc les caractéristiques physico-chimiques initiales des matériaux actifs, de ceux qui interviennent lors de l'évolution texturale de la matière active. Bien que l'on observe des effets, notamment sur la diffusion de l'électrolyte, le mode d'action de ces additifs n'est en général pas bien compris. Néanmoins on distingue notamment des additifs capables de jouer un rôle de réservoir d'électrolyte lors de la décharge des électrodes, ou bien capables de stabiliser les matériaux actifs.

- **Les réservoirs d'électrolyte**

Dietz et son équipe ont été les premiers à tester l'ajout de composés à base de silice dans les matériaux actifs positifs. L'ajout de 0.2 à 1 % en masse de gel de silice ne modifie ni les propriétés physico-chimiques des matériaux actifs ni leur durée de vie, mais une augmentation des performances électriques, principalement en haut régime de décharge, est visible sur les premiers cycles. Les causes de cette augmentation ne sont pas clairement établies mais les chercheurs pensent que le gel de silice joue un rôle de réservoir d'électrolyte

dans les matériaux, principalement disponibles aux forts régimes de décharge, du fait de la porosité importante de la silice [121].

Toussaint et al. [128] ont poursuivi les travaux concernant les additifs de porosité à base de silice dans les matériaux actifs positifs. Ils ont étudié l'effet d'additifs, sous forme de fibres, de poudre et de zéolites, d'aluminosilicates alcalins cristallisés qui présentent une microporosité importante. Les tests ont été effectués lors d'une application en compression à 1 bar. L'ajout de 1 à 2 % en masse de fibre de silice n'a eu aucun effet. Quant à l'ajout de poudre de silice, elle semble boucher la porosité des électrodes et conduit à une importante diminution des performances électriques.

Seul l'ajout de zéolites permet une augmentation significative des performances électriques et principalement à fort régime de décharge. Les chercheurs concluent que les zéolites doivent être capables d'absorber l'électrolyte et ainsi de favoriser sa diffusion au cœur de la matière active en décharge.

La même équipe a poursuivi ses travaux sur l'utilisation d'additifs à base de silice lors d'applications en compression [129]. L'additif testé est alors du type diatomites. Les diatomites sont des roches poreuses résultant de l'accumulation sur les fonds marins et lacustres de carapaces de diatomées, des organismes unicellulaires microscopiques dont le squelette est constitué de silice hydratée percé d'alvéoles. Différents taux de charges d'additifs ont été testés : 1.5 , 3 , 4.5 à 6 % en masse.

Plus récemment, McAllister et al. [130] ont testé l'ajout de 3 à 5 % en masse de diatomites dans la matière active d'électrode positive sous forme d'un film mince de 1 cm². Seule une augmentation du taux d'utilisation de la matière active de l'ordre de 12 % a pu être obtenue lors de l'ajout de 3 % d'additifs de tailles comprises entre 53 et 74 μm. McAllister en conclut que les additifs doivent maintenir une certaine porosité lors du cyclage en empêchant certains pores de s'effondrer lors de la restructuration de la matière active en cyclage, et permettent le maintien du transport de l'électrolyte.

Jusqu'à présent, de nombreux additifs, principalement composés de silice, ont été étudiés. La plupart semblent agir comme des réservoirs d'électrolyte disponibles au cœur des matériaux actifs des électrodes ou permettre le maintien d'une certaine porosité nécessaire pour assurer la circulation de l'électrolyte. Mais le mode de fonctionnement de ce type d'additifs n'est finalement pas encore clairement établi.

- **Les additifs qui s'oxydent**

Dietz [121] et Lam [126] ont noté que les flocons de verre recouverts d'étain et le noir de carbone s'oxydaient au cours d'un cyclage prolongé. Ils ont alors proposé l'hypothèse que ces additifs, répartis de façon homogène dans la pâte, pourraient créer des pores, disponibles pour la circulation de l'électrolyte, lorsqu'ils s'oxydent. Ainsi une certaine porosité pourrait alors être atteinte au fur et à mesure du cyclage par la dégradation progressive des additifs présents dans la pâte. La diminution du taux d'utilisation de la matière active serait alors ralentie.

- **Les stabilisateurs de matière active**

La matière active peut aussi être stabilisée mécaniquement par l'ajout de fibres de verre. En effet, Dietz et son équipe [121] ont constaté que l'ajout de fibres dans la matière active positive n'en modifie pas les caractéristiques physico-chimiques mais prolonge sa durée de vie en préservant durablement sa texture. Ce type de fibres est couramment ajouté dans la pâte d'électrode positive industrielle.

- **Les surfactants**

Baker et al. [122] ont étudié les effets de l'ajout de 10 % en masse de graphite dans les plaques positives tubulaires. Ils ont pu noter que le graphite avait une mouillabilité à l'acide sulfurique plus importante que le PbO_2 et pensent donc qu'il pourrait assurer une bonne imprégnation de l'électrolyte dans les matériaux actifs.

- **Les additifs qui favorisent la diffusion par électro-osmose**

Baker et al. [122] ont donc étudié les effets de l'ajout de graphite dans les plaques positives tubulaires sous différents taux de charge : 0.1, 5, 10, et 12 % en masse par rapport à la quantité théorique de PbO_2 . Une importante augmentation du taux d'utilisation de la matière active a été obtenue pour les faibles taux de charge en additifs. Les chercheurs attribuent cette augmentation à une amélioration du transport de l'électrolyte à travers l'électrode par un phénomène d'électro-osmose. L'électro-osmose est un phénomène qui résulte du mouvement d'un liquide dans de fins capillaires lorsqu'on applique un champ électrique.

Les tests effectués indiquent que l'électrolyte a un meilleur accès au cœur de l'électrode et que le taux d'utilisation de la matière peut être fortement augmenté même à fort régime de décharge.

La matière active peut réagir de façon plus uniforme à travers toute l'épaisseur de l'électrode et être moins soumise à un certain stress mécanique du à la formation de zones inégalement déchargées et peut être cyclé plus longtemps.

La **figure I-18** propose une représentation schématique du rôle que les additifs de porosité devraient jouer. Les flèches bleues représentent la diffusion de l'électrolyte.

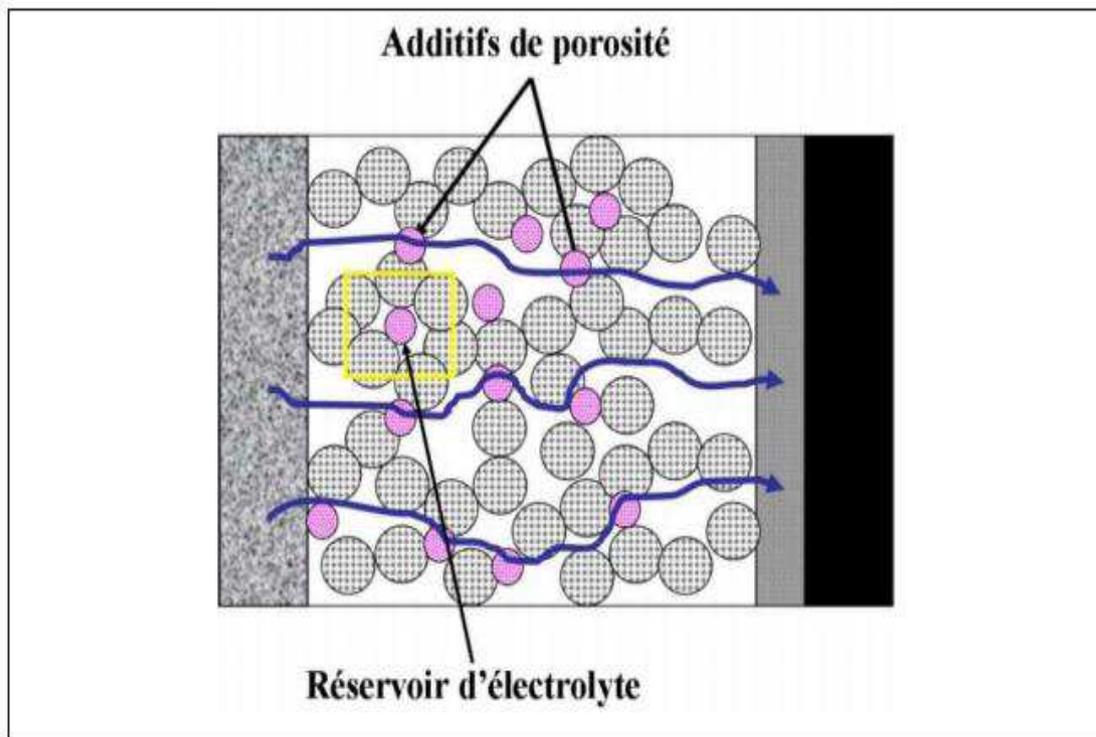


Figure I-18 : Représentation schématique du mode fonctionnement des additifs de porosité selon le modèle de Kugelhaufe.

II-4) Les additifs de conduction

Une autre alternative pour augmenter les performances électriques de la matière active positive est d'augmenter la conduction électronique en utilisant des additifs capables de maintenir la conductivité des matériaux actifs. En effet, si des additifs possédant de bonnes propriétés de conduction sont dispersés de façon homogène dans la matière active, on peut espérer créer un réseau de conduction électronique et augmenter le nombre de chemins électriques entre des régions où les grains de PbO_2 sont isolés jusqu'à la grille de collecteur.

Ainsi le taux d'utilisation de la matière active pourrait être fortement augmenté. L'idée d'utiliser des additives pour créer un réseau de conduction électronique a donné lieu au développement de nombreux modèles de calculs théoriques afin d'évaluer et de prévoir leurs effets [121,132]. Cependant peu de résultats expérimentaux ont été publiés.

Nous avons vu que l'efficacité de la formation peut être optimisée en ajoutant dans la matière active positive des additifs capables de modifier sa porosité en favorisant la formation des pores plus grand. C'est le cas de l'ajout de noir d'acétylène. Mais la formation des électrodes est une phase complexe et l'augmentation de son efficacité, dans ce cas, n'est pas uniquement due à des modifications de la porosité des matériaux actifs.

En effet, Dietz et son équipe [121] ont aussi constaté que l'ajout de noir d'acétylène conduisait à une importante augmentation de la conductivité électronique. Les chercheurs pensent que les propriétés intrinsèques du noir d'acétylène permettent la formation d'un réseau électrique dans la matière active mûrie qui participe au transport des charges électriques. Il en résulte donc une réduction de la polarisation électrochimique de l'électrode et une chute du potentiel en début de formation.

Une faible augmentation des performances électriques est ensuite notée en début de cyclage liée à une meilleure efficacité de la formation. Cependant l'effet n'est pas maintenu à cause de l'oxydation de l'additif [131].

De même l'ajout de 0.1 à 0.3 % de métaplombate de baryum (BaPbO_3), testé par Bullock [102], a permis une augmentation de l'efficacité de la formation des matériaux actifs grâce à une augmentation de leur conductivité. L'utilisation de ces additifs est, connue pour faciliter la formation industrielle des matériaux actifs difficiles à former, comme les 4 BS.

Selon Lam et al. [126], les flacons de verre recouverts de dioxyde d'étain sont aussi capable de renforcer le réseau électronique des matériaux actifs dans toute l'épaisseur de l'électrode. En effet, l'ajout de 2 % en masse de ces flacons permet une faible augmentation du taux d'utilisation de la matière (environ 10 %) lors des tests d'évaluation des performances électriques initiales si la densité de la pâte est faible (de l'ordre de 3.9 g.cm^{-3}).

De nombreuses études évoquent aussi l'utilisation d'oxyde de titane sous stœchiométrique comme additif de conduction. Ce matériau, connu pour son excellente résistance à la corrosion, est une céramique conductrice métallique dont la conductivité est comparable à celle du carbone. Du fait de sa bonne résistance à l'acide sulfurique et sa stabilité au potentiel de travail de l'électrode positive, les oxydes de titane pourraient être de

bons candidats comme additifs de conduction pour augmenter, par exemple, l'efficacité de la formation ou le maintien d'un réseau de conduction lors du cyclage des matériaux actifs [122]. Mais aucune étude n'a encore été publiée.

La **figure I-19** illustre des représentations du rôle que pourraient jouer ces additifs dans la matière active positive, en prenant pour exemple deux géométries différentes. Les flèches jaunes représentent les chemins de percolation électronique.

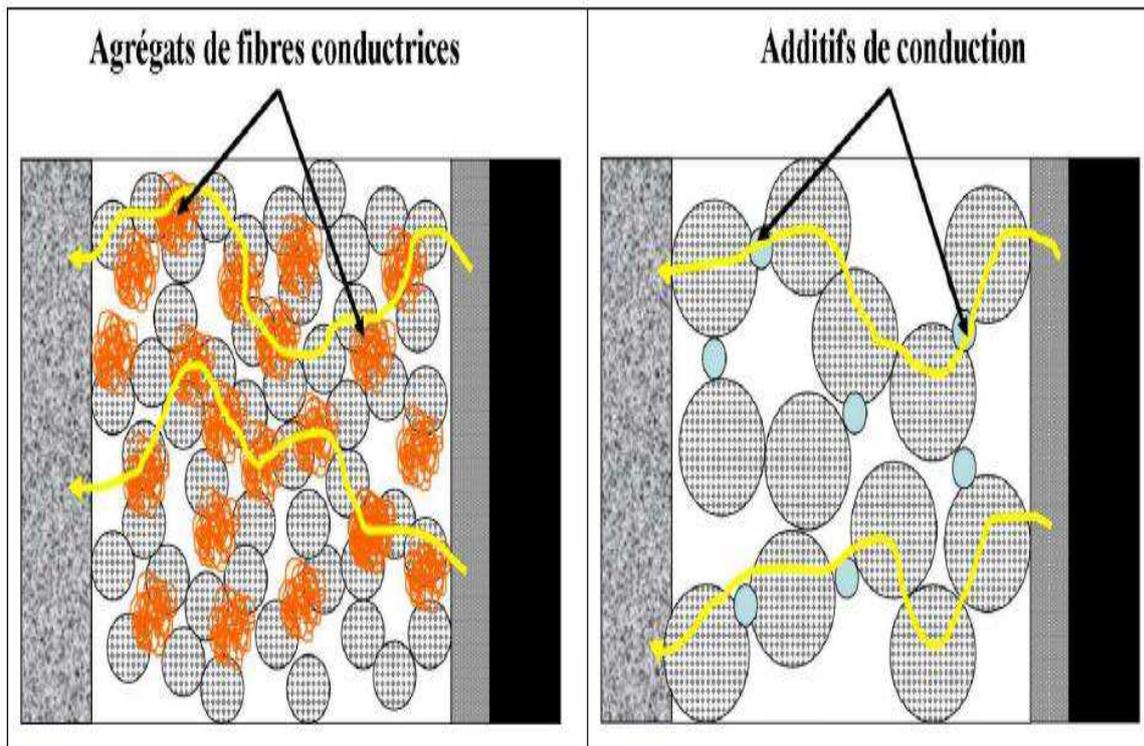


Figure I-19: Représentation schématique du mode de fonctionnement souhaité a) de fibres conductrices et b) d'autres additifs de conduction selon le modèle de kugelhaufen .

Le tableau I.3 permet de faire un récapitulatif concernant les effets des quelques additifs de porosité testés et leurs modes de fonctionnement.

Tableau I.3 : tableau recapitulative

Additifs testés	Taux de charge testé	Catégorie	Mode de fonctionnement	Références
Carboxyméthyl- cellulose	0,2 à 2%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs	[121]
Noir d'acétylène	0,2 à 2%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs	[121]
		Réservoir d'électrolyte et autres	Maintien de la porosité lors de la restructuration des matières actives	
Microfibres de verre	0,5 à 1,5%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation de la surface spécifique des matériaux actifs	[123]
Microsphères de verre	1,1 à 6,6%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation de la porosité des matériaux actifs	[124]
Graphite expansé	0,5%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation de la porosité des matériaux actifs	[125]
		Réservoir d'électrolyte et autres	Maintien de la porosité lors de la restructuration des matières actives	
Flocons de verre recouverts	2%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs	[126]
Graphite anisotropique	0,2%	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs	[131]
Gel de silice	0,2 à 1%	Réservoir d'électrolyte et autres	Réservoir d'électrolyte	[134]
Zéolites	1 à 2%	Réservoir d'électrolyte et autres	Réservoir d'électrolyte	[128]
Diatomites	3 à 5%	Réservoir d'électrolyte et autres	Maintien de la porosité lors de la restructuration des matières actives	[130]
Fibre	1 à 2%	Réservoir d'électrolyte et autres	Stabilisateur de la matière active lors de sa restructuration	[121]
Graphite	0,1 à 12%	Réservoir d'électrolyte et autres	Surfactant	[122]
		Agent de pompage de osmose		

Le tableau ci-dessous: permet de faire un récapitulatif des additifs de conduction testés et leurs catégories:

Tableau I.4 : tableau récapitulatif des additifs de conduction

Additifs testés	Taux de charge testé	Catégorie	Références
Noir d'acétylène	0,2 à 2%	Renfort au réseau de conduction des matériaux actifs	[121]
Flocons de verre recouverts d'étain	2%	Renfort au réseau de conduction des matériaux actifs	[126]
Métoplombate de baryum	0,1 à 0,3%	Renfort au réseau de conduction des matériaux actifs	[133]

CHAPITRE II

*Etude expérimentales et
technique de caractérisations*

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

II-A/ Techniques physico-chimiques :

Les différents échantillons ont été caractérisés par rayons-X, analyse thermique, et par microscopie électronique à balayage.

II-A-1/ Diffraction des rayons-X :

a/ Principe :

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons-X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux. Le principe des rayons-X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. On peut envisager les interactions corpusculaires photons électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [135]. L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$E = h \times C / \lambda$$

h: la constante de Planck.

C : la vitesse de la lumière.

λ : la longueur d'onde des rayons-X.

b/ Loi de Bragg :

Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. On n'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 plan (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde $\delta = n \lambda$ 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.

$$\delta = BC + CD = 2d\sin\theta$$

«d » est la distance perpendiculaire entre les plans, et θ l'angle d'incidence du rayon.

Or on a $\delta = n\lambda$, d'où :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

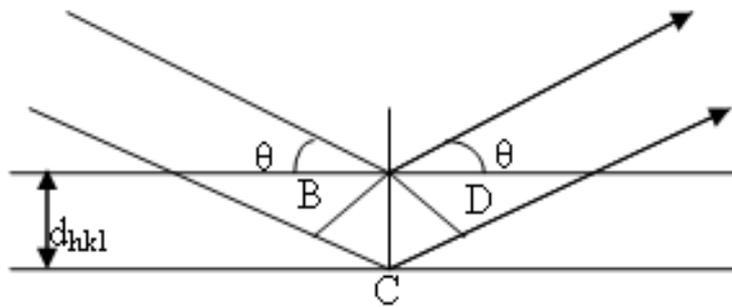


Figure II-1: Principe d'établissement de la loi de Bragg

h,k,l : Indices de Miller.

c/ Identification des échantillons :

L'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode de Debye Sherrer. Nous avons utilisé un diffractomètre type APD-15 Philips 2134 et une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ avec sélection de la raie K_{α} .

De la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies des spectres des échantillons et nous les comparons à celles données par les fiches A.S.T.M (American Système Testing Métal) n° 11-549 et 25-447 respectivement de β et α - PbO_2 .

d/ Calcul de la taille des cristallites :

La taille des cristallites est déterminée généralement par la méthode de Scherrer [136] en exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons-X. le calcul est basé sur l'équation suivante :

$$B = k\lambda / D\cos\theta$$

$$D = 0,94 \lambda / B\cos\theta$$

Avec : B : Largeur de la raie à mi- hauteur exprimée en radians

λ : longueur d'onde de l'anticathode

k : constante (0,94).

D : taille des cristallites (en Å°).

II-A- 2/ Analyse thermique :

a/ Analyse thermogravimétrique :

C'est une méthode qui permet de mesurer les grandeurs caractéristiques d'une propriété physique d'un échantillon en fonction de la température [137]. Elle consiste à enregistrer les variations de masse d'une substance ou leurs dérivées (DTG) en fonction du temps ou de la température. Elle permet de déterminer la stabilité thermique des composés, connaître l'état de l'hydratation des matériaux, d'isoler les phases intermédiaires qui apparaissent pendant le traitement thermique d'un corps et de déceler la présence éventuelle d'impuretés.

b/ Analyse thermogravimétrique différentielle :

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

II-A-3/ La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le principe du balayage électronique consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui à vé fier balaye point par point la surface de l'échantillon (MEB). La technique permettent de dresser une cartographie chimique de l'échantillon, soit en analysant les rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons, soit en effectuant des études spectrales des pertes d'énergie, l'appareil utilisé dans notre étude est de type JEO L200 CX

II-B/ Techniques électrochimiques :

Afin d'étudier le comportement électrochimique de nos échantillons en milieu sulfurique nous utilisons plusieurs techniques électrochimiques, à savoir la décharges intentiostatiques sur poudre et la spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

II-B-1/ Etude la réactivité électrochimique de la masse active PbO_2 (La chronopotentiométrie):

La chronopotentiométrie est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à réaliser une électrolyse à courant constant à l'électrode et à suivre la variation du potentiel en fonction du temps. La variation du potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce électroactive au niveau de l'électrode. Un temps de transition est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

Afin de tester la réactivité électrochimique et les performances ds différentes électrodes formées, nous avons utilisé un montage à trois électrodes. 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 mercurieux ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), et la contre électrode est un crayon de charbon. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1.28.

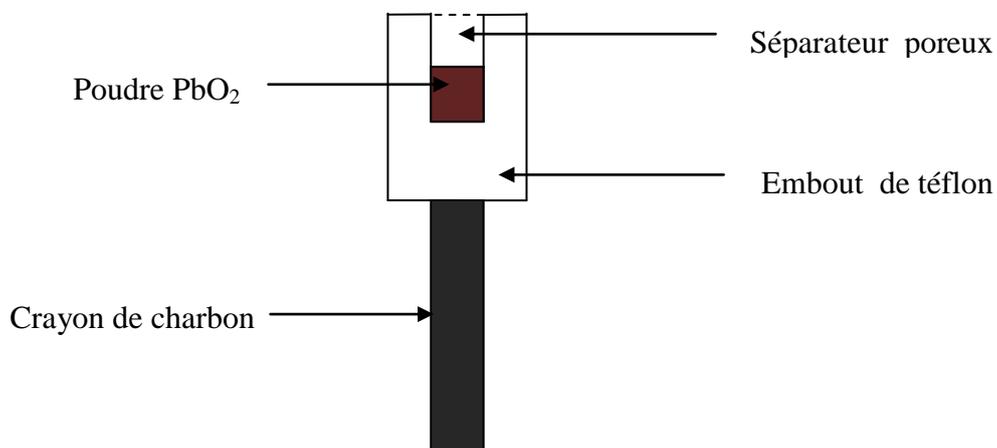


Figure II-2: Schéma de l'électrode de travail.

Nous avons effectué des décharges lentes en imposant à nos électrodes de travail une intensité de courant cathodique égale à 1mA. L'évolution temporelle de la tension est réalisée à l'aide d'un Voltalab type PGZ 301. Le montage du dispositif électrochimique est représenté sur la figure II-3.

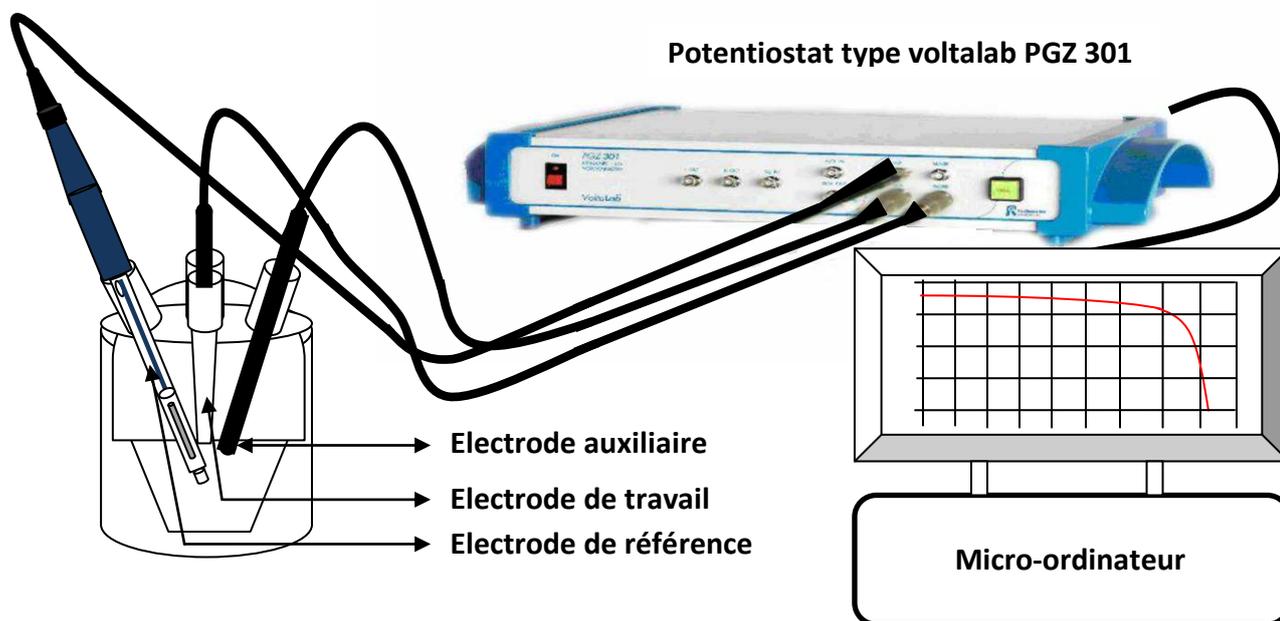


Figure II-3 : Schéma du dispositif électrochimique

II.B.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

ici $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (figure II.4).

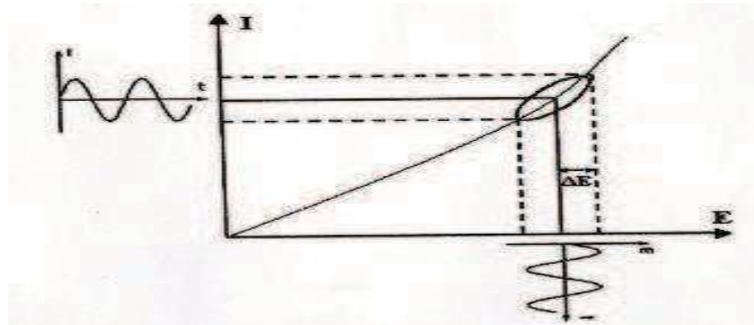


Figure II.4 : Représentation d'un cycle de Lissajous

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta E| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi$$

$Z(\omega)$ = peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La figure II.5 représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique. La figure II.5 représente le circuit équivalent de ce système.

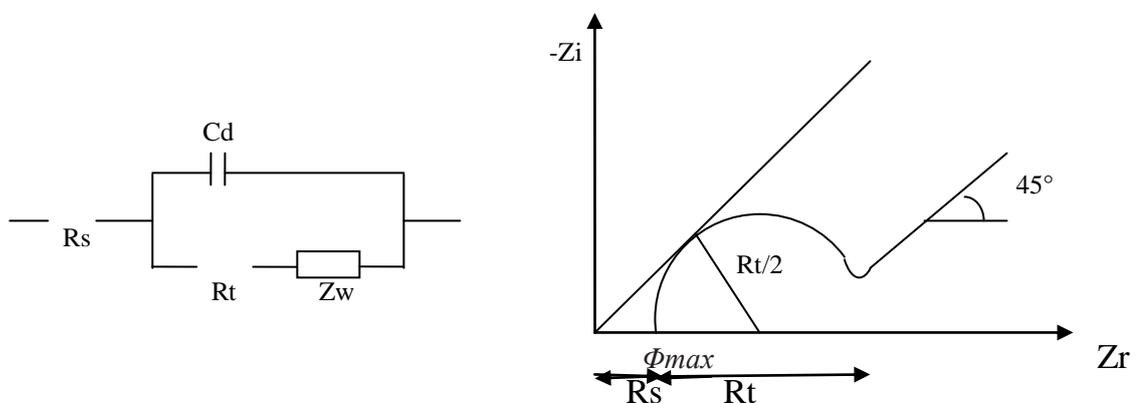


Figure II.5: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant. Avec C_d : Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_W : Impédance de Warburg.

A haute fréquence, en réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

CHAPITRE
III

Résultats et discussions

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

A-Synthèse du bioxyde de plomb

III-A-1 : Synthèse du bioxyde de plomb

Le bioxyde de plomb (PbO_2) peut être préparé par voie chimique ou électrochimique :

➤ Préparation de PbO_2 chimique

5g de tétra-acétate de plomb sont ajoutés à 25 ml d'eau distillée. La réaction se fait lentement sous agitation. Nous avons suivi Le pH de la solution au cours du déroulement de la réaction. Après 30 min un précipité marron apparait au fond du bécher.

La figure III-1 montre la variation du pH de la solution au cours du temps.

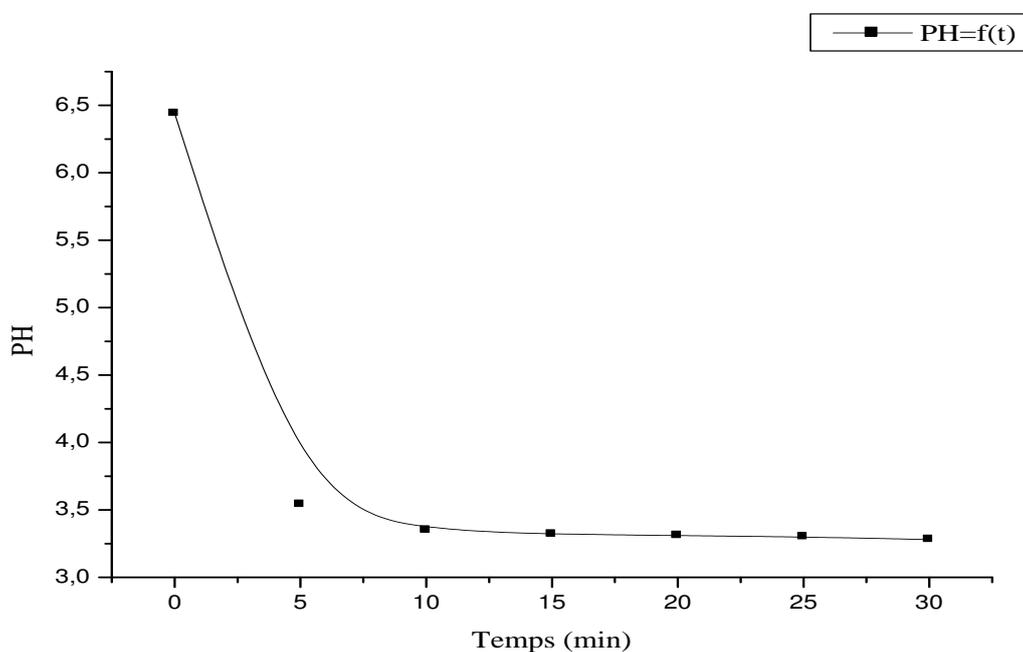


Figure III.1 : Variation de pH en fonction de temps

On constate une diminution du pH de la solution qui se stabilise à une valeur de 3.28 à la fin de la réaction.

En effet Pb^{+4} est un acide au sein de Lewis il est instable en milieu aqueux une fois au contact de l'eau il s'entoure de molécules d'eau. Chaque molécule d'eau et grâce à son doublet électronique libre forme une liaison dative donnant naissance à un complexe de structure

octaédrique ce dernier est instable et précipite sous forme de PbO_2 en libérant 4 protons H_3O^+ selon la réaction suivante



Se phase de PbO_2 obtenue a une structure tétragonale car le pH de la solution est acide.

III-A-2 Effet de l'ajout de la soude sur le comportement physico-chimique et électrochimique de PbO_2 chimique

Pour étudier l'influence du pH de la solution sur le comportement physico-chimique et électrochimique de PbO_2 chimique nous avons précipité du PbO_2 chimique en faisant réagir $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ et la soude à différentes concentrations (0.25 à 1M).

III-A-3/Analyse par diffraction des rayons -X:

Les différents oxydes obtenus par voie chimique ont été soumis à l'analyse par diffraction des rayons X. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III.1. De la loi de Bragg $\lambda=2d\sin\theta$, nous déduisons les valeurs des distances réticulaires et nous les comparons à celles données par la fiche A.S.T.M (American Système Testing Métal) n°25-447 de βPbO_2 .

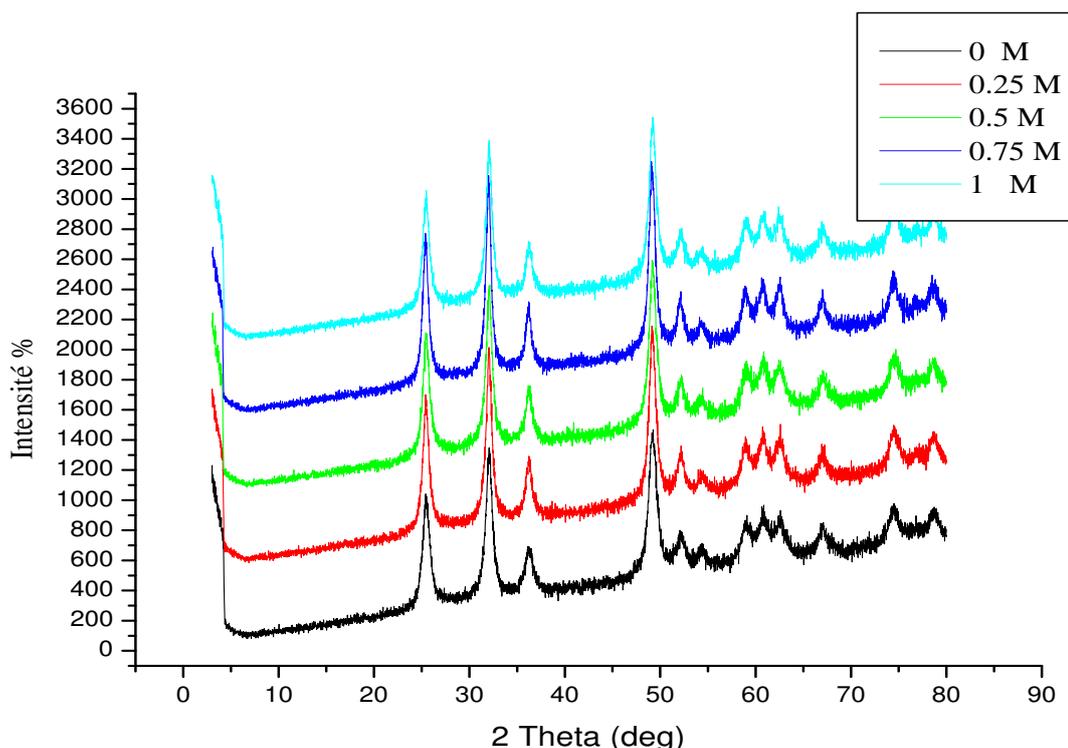


Figure III.2 : Spectres de diffraction R-X des PbO_2 chimique.

L'examen des spectres de PbO_2 synthétisé par voie chimique **figure III-2** nous permet de distinguer les raies principales caractéristiques de la variété $\beta\text{-PbO}_2$. On remarque aussi que ces raies s'indexent parfaitement avec celle de la fiche A.S.T.Mn° (25-447) ce qui indique que tous les échantillons sont du $\beta\text{-PbO}_2$.

Calcul de la taille des grains :

A partir des spectres de R-X nous pouvons calculer la taille des grains en utilisant la formule de SHERRER [136]. Le calcul de la taille des particules de $\beta\text{ PbO}_2$ est basé sur la mesure du centre et de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des raies principales de $\beta\text{ PbO}_2$ ($2\theta = 25.42$).

Tableau III .1 : Variation de la taille des grains de $\beta\text{ PbO}_2$

Electrodes	Taille des grains (nm)
A (eau distille)	8
B (0.25 mol /L)	9
C (0. 5 mol /L)	9
D (0.75 mol /L)	9
E (1mol /L)	9

D'après le tableau III.1 on remarque que la concentration de la soude n'influe pas sur la composition ($\beta\text{ PbO}_2$) et la taille des cristallites de PbO_2 formé.

De ce résultat on peut déduire que dans la complexation de Pb^{+4} , ce dernier a une préférence vis-à-vis de la molécule d'eau que du groupement hydroxyle. Ce ci peut être expliqué par le fait que la molécule d'eau a un pouvoir complexant plus important à celui des groupements OH^- grâce au doublet électrique qu'offre l'atome d'oxygène.

III-A-4 : Effet de la concentration de tétra acétate de plomb Pb sur la formation de PbO₂ chimique

Pour voir l'influence de la concentration du tétra acétate de plomb, nous avons préparé le PbO₂ à différentes concentrations de Pb (CH₃COO)₄.

4.43g de tétra acétate de plomb Pb sont ajoutés à différents volumes d'eau (25- 200ml) le mélange est agité pendant 30 min. Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé puis séché à 60°C pendant 3 heures.

Les poudres ainsi obtenues sont analysés par DRX

La figure III.3 représente la superposition des différents spectres d'oxyde formés à plusieurs concentrations en Pb⁴⁺.

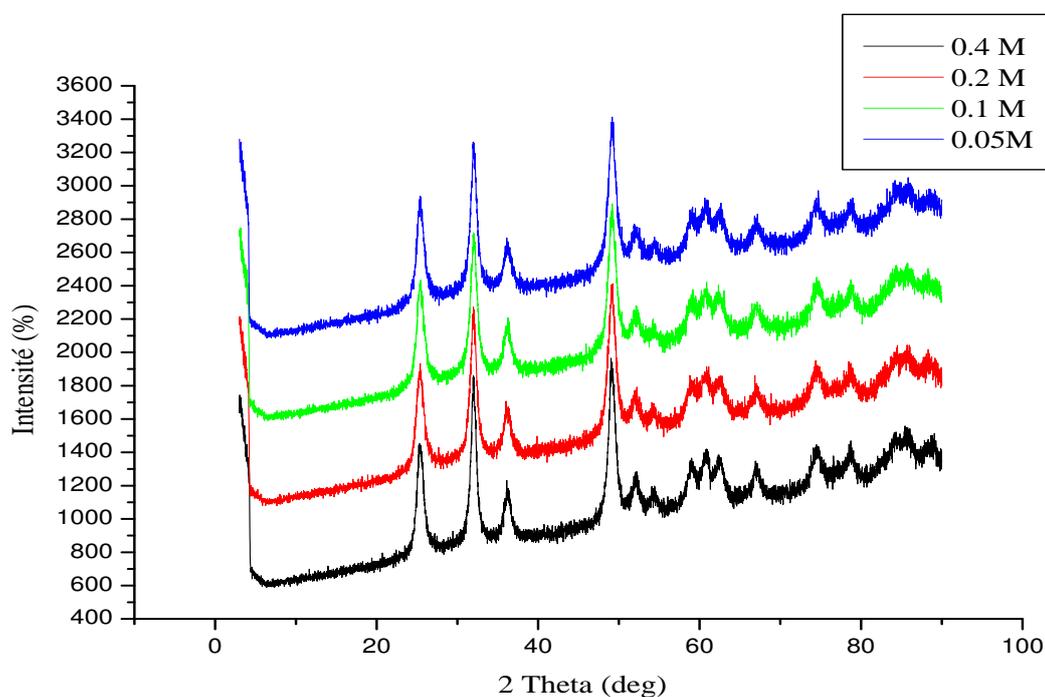


Figure III. 3 : Spectres de diffraction R-X de différents PbO₂ formées à différentes concentration en Pb⁴⁺.

Comme le montre la figure, les spectres obtenus s'indexent parfaitement avec celle de la fiche A.S.T.Mn° (25-447) de la phase tétragonale et donc seule la phase β-PbO₂ est obtenue et ceci quelque soit la concentration de Pb⁴⁺.

Le tableau suivant illustre la variation de la taille des grains de PbO_2 en fonction de la concentration de tétra acétate de plomb.

	0.4 mol /L	0.2 mol /L	0.1 mol /L	0.05 mol /L
Taille des grains (nm)	9	8	8	8

Tableau III. 2 : Variation de la taille des grains de βPbO_2

On remarque que la taille des grains est indépendante de la concentration en Pb^{4+} est elle reste constante.

III-A-5: Effet de l'ajout d'un tensioactif sur la formation de PbO_2 chimique :

1) Détermination de la Concentration micellaire critique CMC :

La **concentration micellaire critique** CMC est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément, dans un modèle d'association fermé. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution [139]. Pour déterminer la CMC nous avons tracé sur la figure III-4 la variation de conductivité en solution en fonction de la concentration du tensioactif.

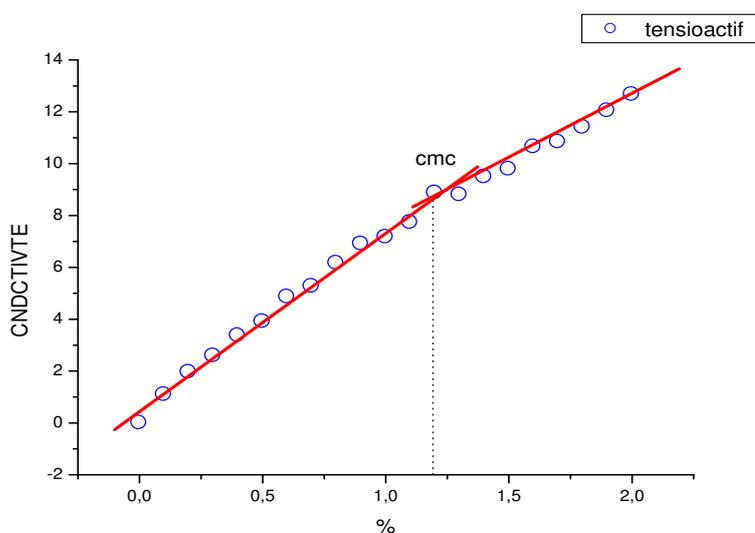


Figure III.4 : Variation de la Conductivité en fonction de la concentration du tensioactif.

A partir de cette courbe on détermine une valeur de CMC de l'ordre 1.2%

2) Effet de la concentration de tensioactif

Pour voir l'effet du tensioactif sur les propriétés de PbO_2 chimique, nous avons préparé PbO_2 par voie chimique en ajoutant à la solution différentes concentrations en tensioactif (0-1.2%).

Les résultats de la DRX des différents bioxydes de plomb synthétisés sont représentés sur la Figure III.5.

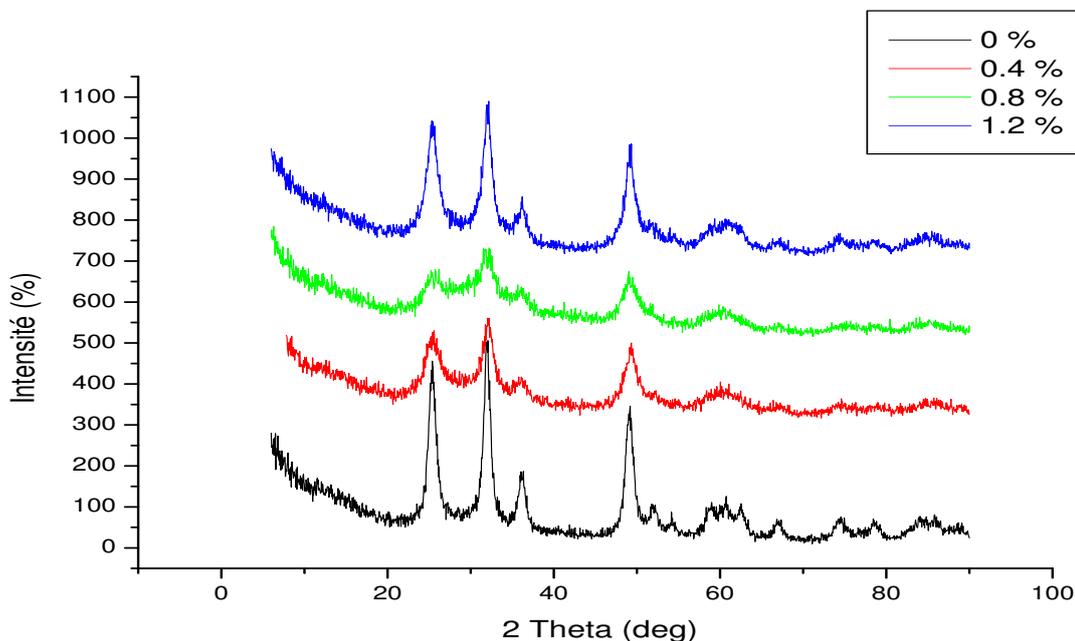


Figure III.5 : Spectres de diffraction R-X de PbO_2 formés à différentes concentrations de tensioactif

D'après les résultats de DRX (Figure III.5), on constate que l'ajout de la tensioactif n'influe pas sur la composition du PbO_2 chimique (βPbO_2), par contre il y a une influence remarquable sur la taille des grains de PbO_2

	0%	0.4%	0.8%	1.2%
Taille des grains (nm)	8	5	4	6

Tableau III. 3 : Variation de la taille des grains de βPbO_2 formés à différentes concentrations de tensioactif.

À partir de ce tableau on remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la concentration du tensioactif, on constate que la concentration 0.8% a donné la plus faible taille des grains (4 nm).

3) Effet de la température

Pour voir l'effet de la température sur le comportement physico-chimique et électrochimique de PbO_2 , nous avons choisi la concentration 0.8 % (plus faible taille des grains) pour préparer le bioxyde de plomb à différentes températures (25 - 90°C).

D'après les spectres DRX (**Figure III.6**) obtenu on remarque que la température n'influe pas sur la composition PbO_2 , mais influe significativement sur la taille des particules de PbO_2 (voir **tableau III. 4**).

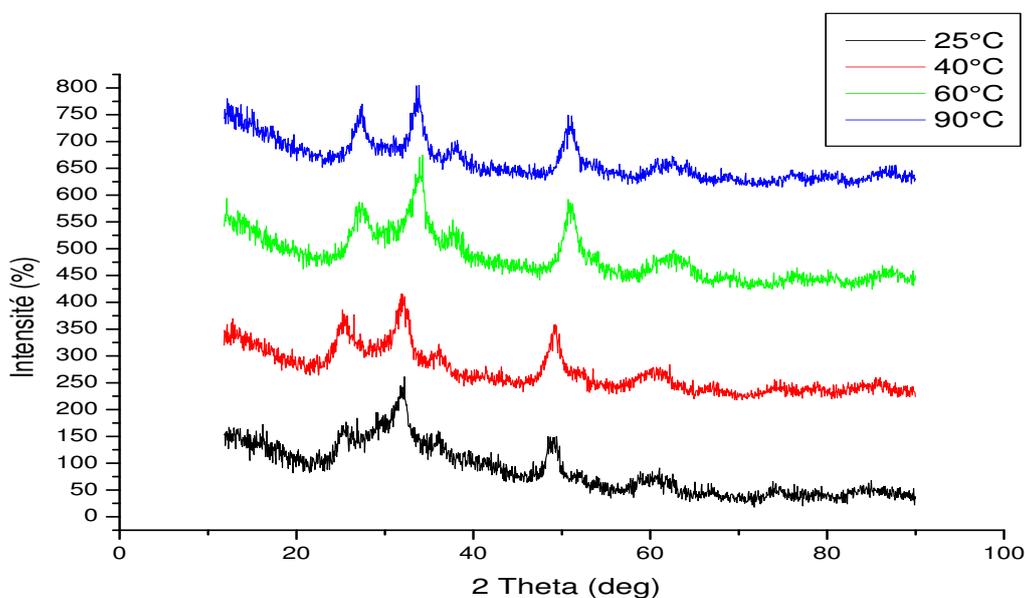


Figure III.6 : Spectres de diffraction R-X de PbO_2 formé à différentes températures.

La taille des grains de bioxyde de plomb synthétisé augmente avec la température de formation et la plus faible taille est obtenue pour la $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ (**tableau III. 4**).

	25°C	40°C	60°C	90°C
Taille des grains (nm)	4	5	5	6

Tableau III. 4 : Variation de la taille des grains de βPbO_2 forme à différentes températures.

➤ B- Préparation de β PbO₂ électrochimique

Le bioxyde de plomb β PbO₂ est préparé électrochimiquement par la méthode de Voss et Freundlich [138] qui est basée sur l'oxydation électrochimique des plaques positives non formées de l'accumulateur au plomb dans l'acide sulfurique selon l'opération suivante :

Les plaques non formées sont tout d'abord immergées dans une solution de H₂SO₄ de densité 1,40 pendant 18 heures puis formées dans H₂SO₄ de densité égale à 1,05 selon le programme de charge suivant :

Intensité A/ plaque	0,25	0,15
Durée (heurs)	24	48

Tableau III-5 : Programme de formation électrochimique de β - PbO₂.

III-B-6 : Effet de la concentration du tensioactif sur la formation de PbO₂ électrochimique

Le bioxyde de plomb PbO₂ électrochimique formé est préparé par la méthode de Voss et Freundlich [138], ajoutant différentes concentrations du tensioactif à la solution de formation (acide sulfurique d=1.05), après formation, les plaques sont lavées à l'eau durant plusieurs heures afin d'éliminer l'excès d'acide sulfurique puis séchées à 90°C pendant une nuit, la poudre de PbO₂ est détachée des grilles, lavée, rincée avec une solution d'acétate d'ammonium saturée à chaud pour éliminer l'excès de sulfate, puis à l'eau distillée, séchée et tamisée à 50microns.

Les différents oxydes obtenus par oxydation des plaques positives ont été soumis à l'analyse par diffraction des rayons X. Les spectres obtenus sont représentés sur la **figure III.7**.

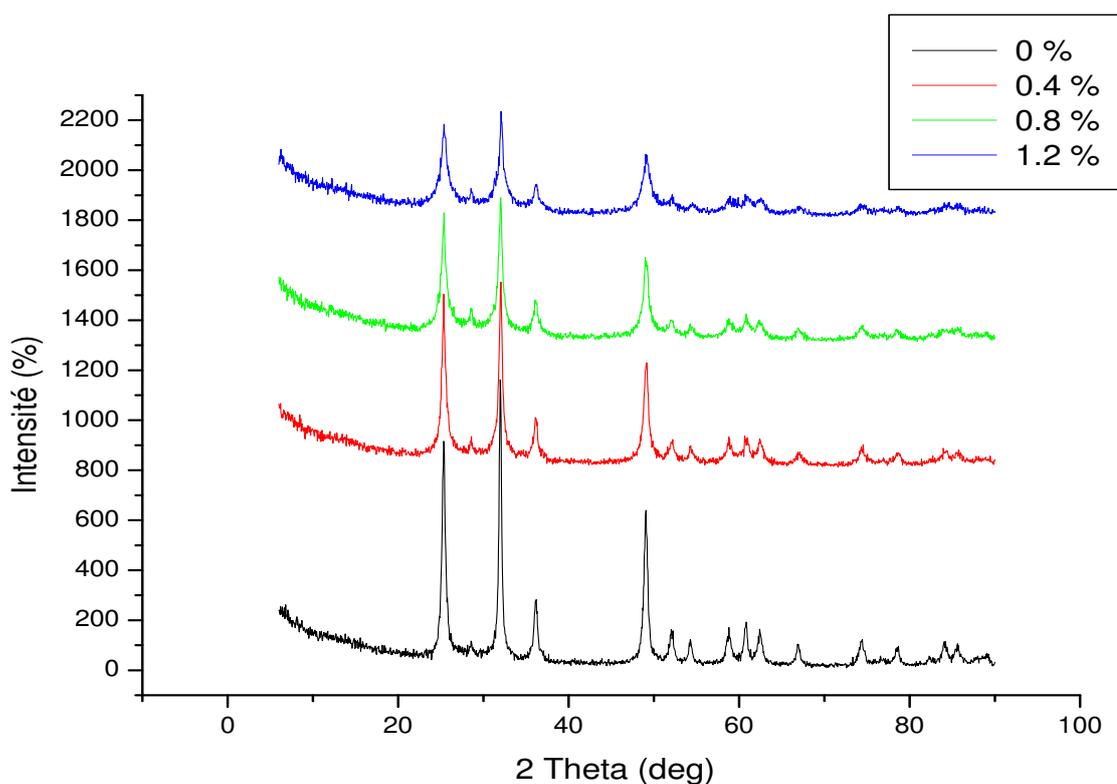


Figure III-7 : Spectre de diffraction R-X de PbO_2 électrochimique formé à différentes concentrations du tensioactif.

Tous les pics enregistrés ont été identifiés comme étant ceux du bioxyde de plomb ($\beta\text{-PbO}_2$). Cependant aucun changement n'a été observé dans les allures des spectres, les différences des intensités et des largeurs des pics sont claires.

On constate après dépouillement des spectres que les masses actives formées contiennent une seule phase $\beta\text{-PbO}_2$

D'après la figure III-7, on remarque que $\beta\text{-PbO}_2$ formé dans l'acide sulfurique 1,05 contenant différentes concentrations de tensioactif, On remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation de concentration du tensioactif.

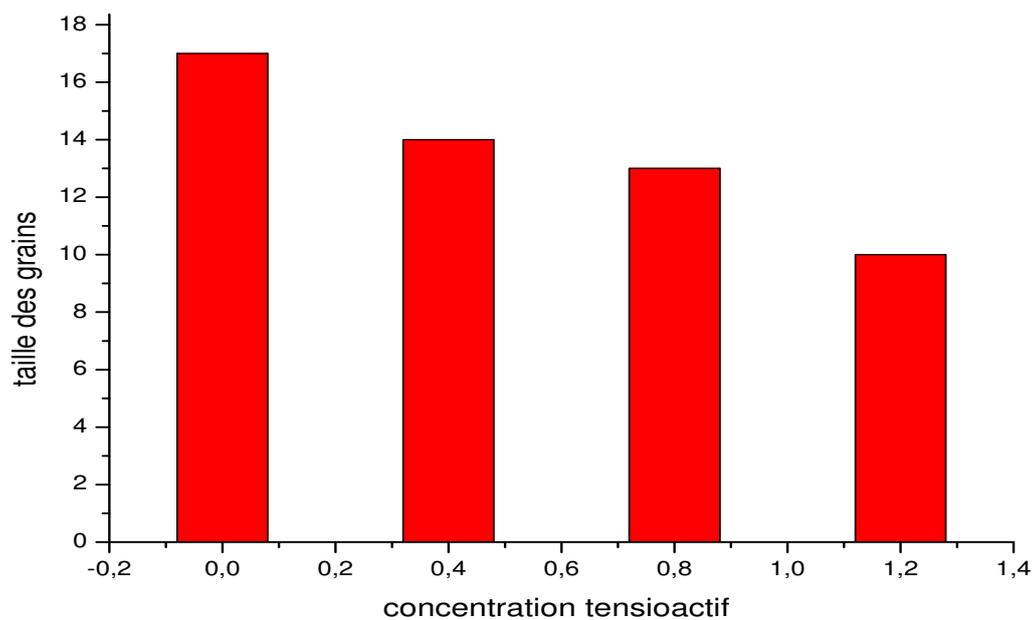


Figure III-7 : Variation de la taille des grains de β PbO_2 électrochimique formé à différentes concentrations de tensioactif.

B - Etude comparative entre le bioxyde de plomb chimique et électrochimique

Pour une étude comparative entre le bioxyde de plomb chimique et électrochimique, nous avons sélectionné des échantillons de bioxyde de plomb avec différentes tailles de grains (voir tableaux III.6 III.7):

Echantillons	C1	C2	C3	C4
Taille des grains (nm)	9	8	5	4

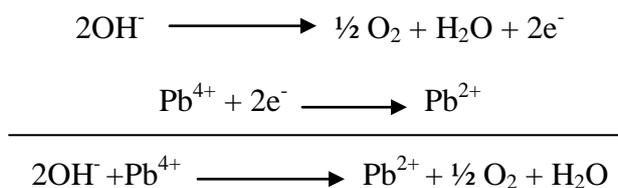
Tableau III.6 : Variation de la taille des grains de β PbO₂ chimique

Echantillons	E1	E2	E3	E4
Taille des grains (nm)	17	14	13	10

Tableau III.7 : Variation de la taille des grains de β PbO₂ électrochimique

III-B-1 : Analyse thermogravimétrique de PbO₂ chimique et électrochimique

Le bioxyde de plomb est un système cristal-gel qui a une conduction mixte électronique et protonique. L'oxyde β PbO₂ contient une eau physique et une eau chimisorbée (chimiquement liée) sous forme de groupements hydroxyles. Le mécanisme de déshydratation de cette oxyde est un échange de charges entre les groupements hydroxyles OH⁻ et Pb⁴⁺ tous deux présent dans la zone gel de la masse active selon :



Les figures (III-9) et (III-10) représentent la superposition des courbes ATG des bioxydes de plomb préparés par voie chimique et électrochimique.

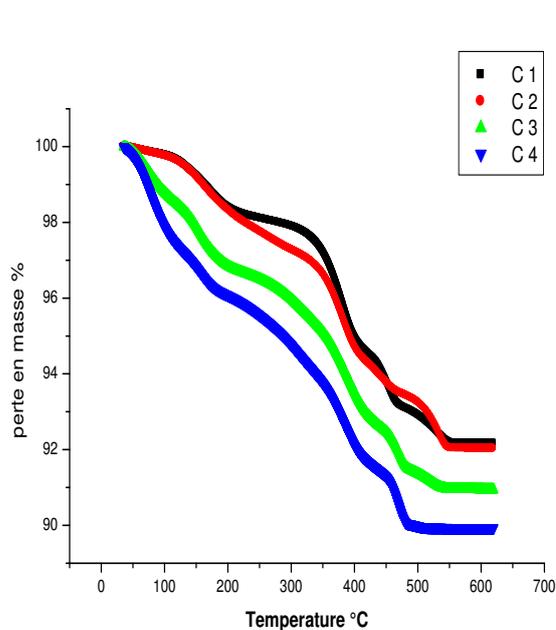


Figure III-8: Courbe TG de PbO₂ chimique

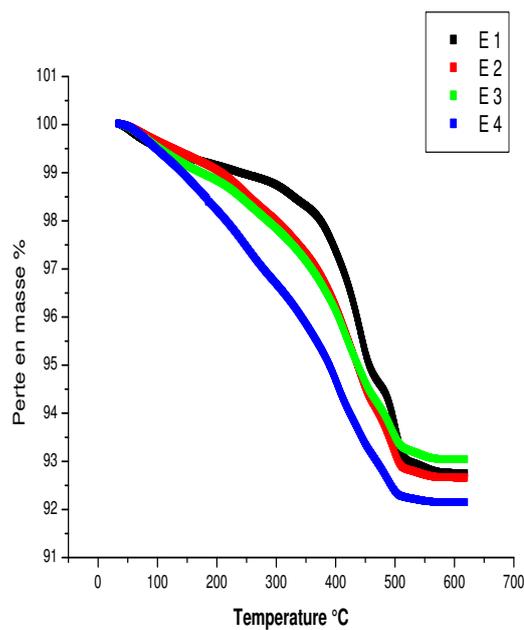


Figure III-9: Courbe TG de PbO₂ électrochimique

D'après ces courbes ATG on montre que le PbO₂ présente trois zones de température distinctes

- Entre 25 et 75°C une diminution de poids qui correspond à l'évaporation d'eau faiblement liée.
- Entre 75 et 240°C une diminution de poids qui correspond au départ de l'eau de structure.
- Entre 240 et 450°C une diminution de poids plus importante que la première et qui correspond à des pertes oxygène donnant l'apparition successive d'oxydes intermédiaires.

Les figures (III-10) et (III-11) représentent la variation de la taille des grains en fonction de la teneur en eau totale de la partie gel du bioxyde de plomb

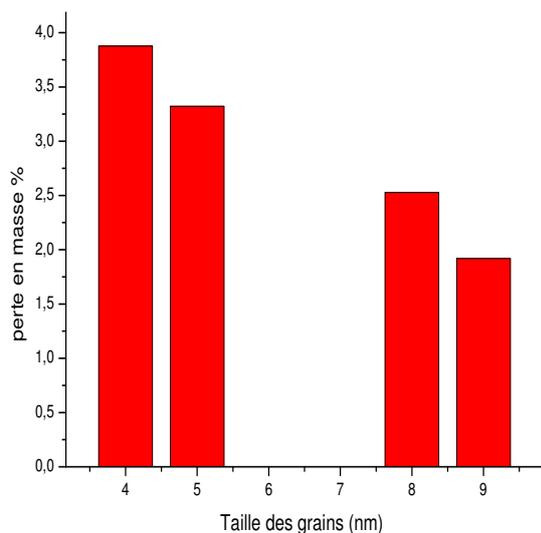


Figure III-10 : Variation de la taille des grains de PbO₂ chimique en fonction de eau total

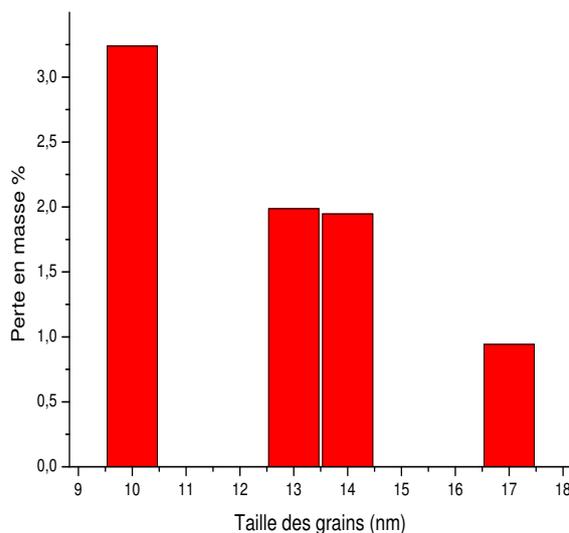


Figure III-11 : Variation de la taille des grains de PbO₂ électrochimique en fonction de eau total

D'après ces courbes on constate que la teneur en eau est inversement proportionnelle avec la taille des grains pour les deux variétés de bioxyde de plomb chimique et électrochimique. Il est clair que le bioxyde de plomb qui contient 1.2% de tensioactif est plus amorphe que les autres PbO₂.

III-B-2 Etude de la réactivité électrochimique de bioxyde de plomb PbO₂ :

Pour voir les performances de chaque électrode et pour voir l'effet du tensioactif sur la capacité de décharge de PbO₂, nous avons tracé des courbes de variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge, cette dernière est calculée à partir de la formule suivante:

$$C = \frac{I * t}{m} \text{ (mAh/g)}$$

I: Le courant imposé.

t: Le temps de fin de décharge.

m : masse de bioxyde de plomb utilisée au cour de la décharge.

Les figures (III-12) et (III-13) représentent les courbes de la variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de PbO_2 formé par voie chimique et électrochimique

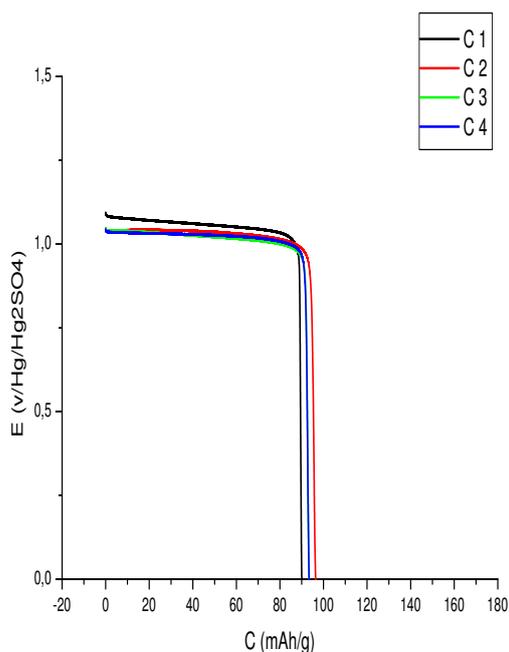


Figure III.12 : Décharge intentiostatique de PbO_2 chimique

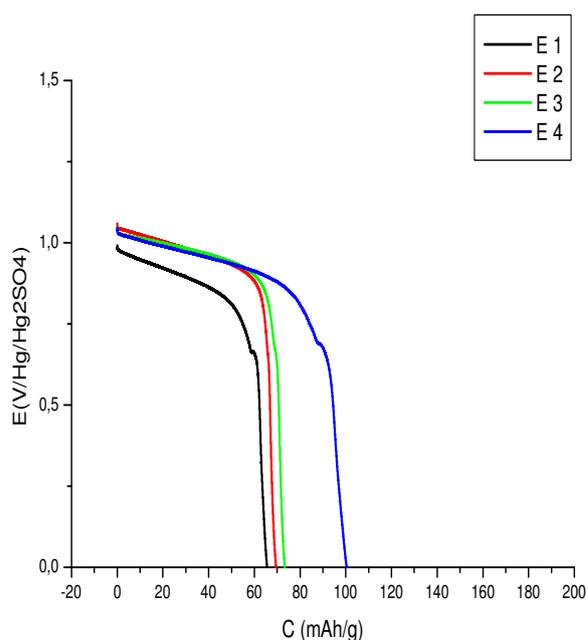


Figure III.13 : Décharge intentiostatique de PbO_2 électrochimique

Pour la variété électrochimique on constate que la capacité augmente avec la diminution de la taille des grains ce que indique que la meilleure capacité est obtenue pour le PbO_2 qui représente la plus faible cristallinité (10 nm), par contre la capacité de la variété chimique est indépendante de la taille des grains.

Pour voir la relation entre la quantité d'eau présente dans le bioxyde de plomb et la capacité de décharge nous avons tracé les courbes suivantes

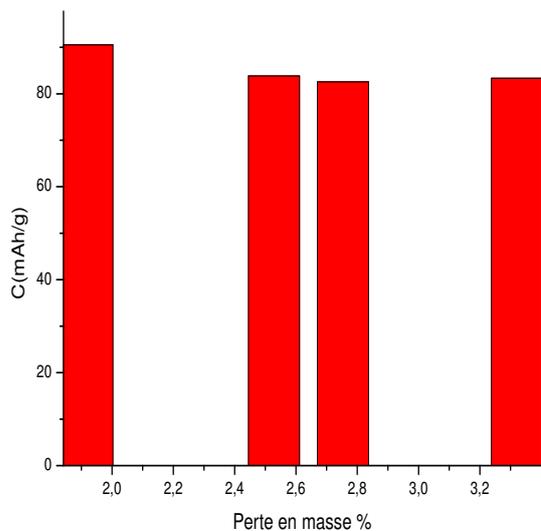


Figure III-14 : Variation de la capacité de décharge de PbO_2 chimique en fonction de eau total

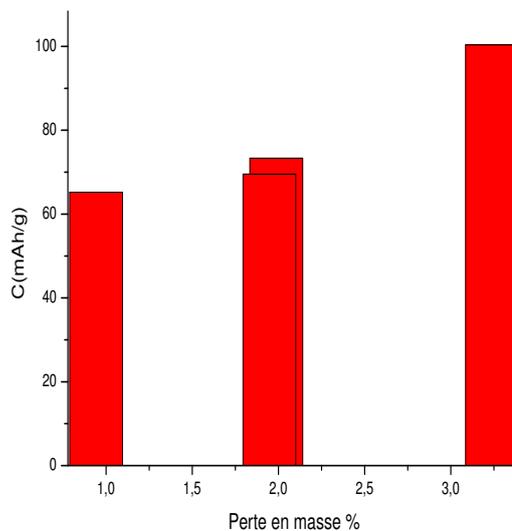


Figure III-15 : Variation de la capacité de décharge de PbO_2 électrochimique en fonction de eau total

On constate que la capacité de décharge de bioxyde de plomb préparé par voie électrochimique dépend de la teneur en eau, par contre elle est indépendante pour la variété chimique

III-B-3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures (III-16) et (III-17) représentent les images des particules par MEB et des agrégats du bioxyde de plomb chimique et électrochimique,

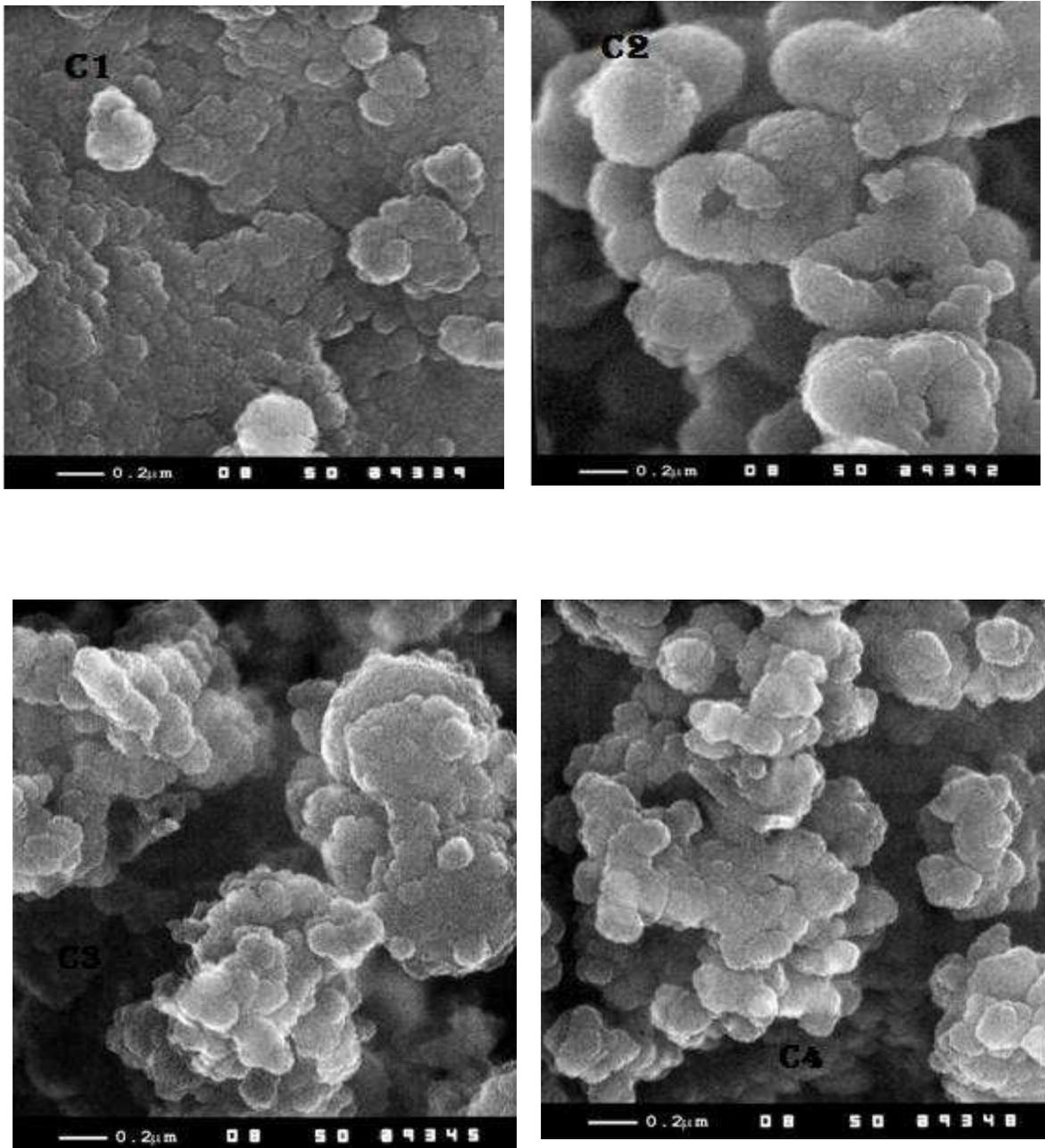


Figure (III-16) : Image microscopiques des particules de PbO_2 chimique

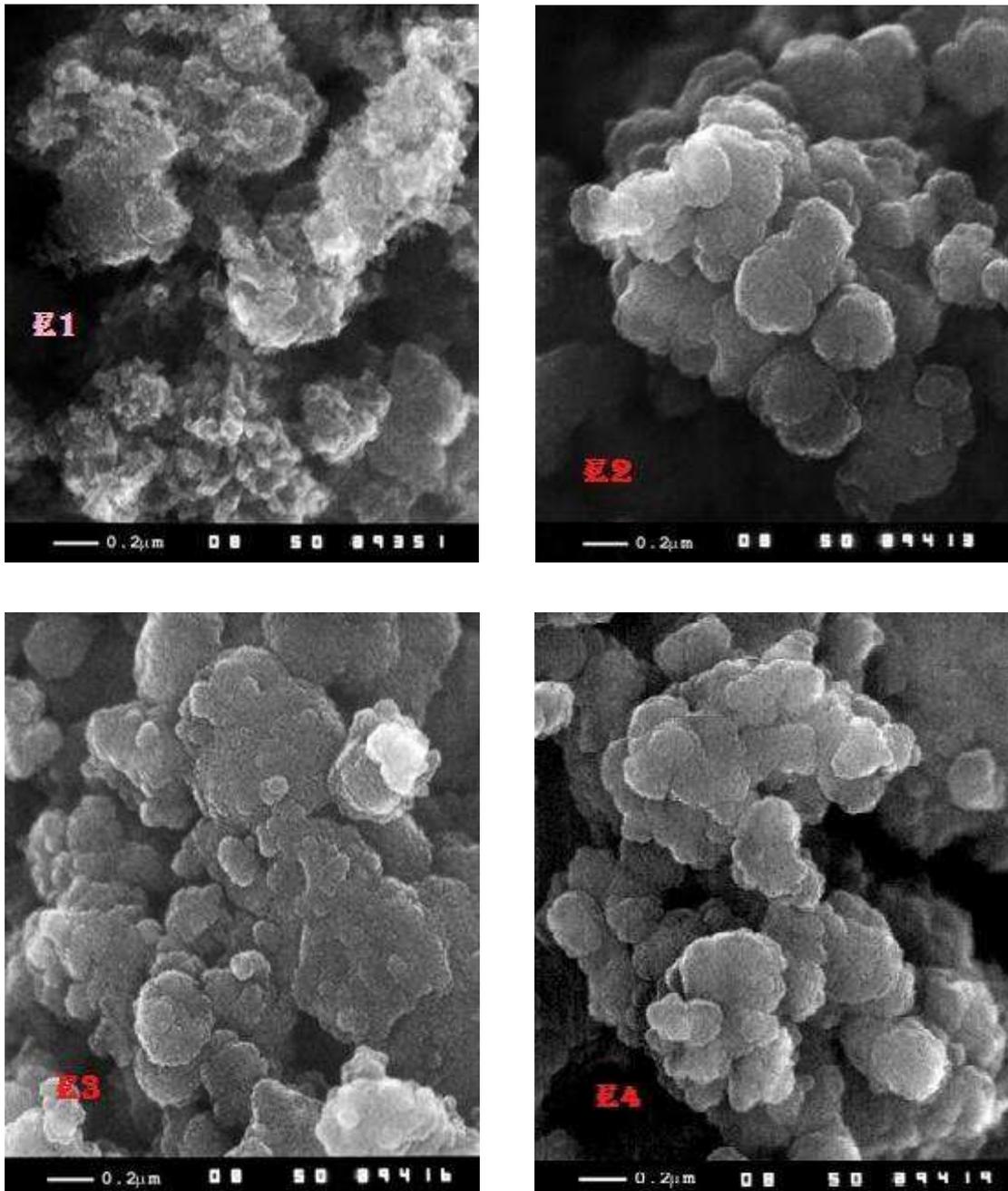


Figure (III-17) : Image microscopiques des particules de PbO₂électrochimique

Les images montrent pour les deux variétés chimique et électrochimique que les poudres sont formées de grains de PbO₂ nano métriques assemblées entre eux, formant des agglomérats, qui à leur tour forment des agrégats. Aussi d'après la morphologie de ces poudres on peut dire que le mécanisme de formation de PbO₂ passe par une phase de précipitation de PbO₂ par action de H₂O sur Pb⁺⁴.

III-B-3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du bioxyde de plomb chimique et électrochimique a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution (acide sulfurique H_2SO_4 $d=1.28$). Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les différents bioxydes de plomb chimique et électrochimique dans un domaine de fréquence entre 100 KHz et 10 mHz .

Les courbes d'impédance sont représentées sur les figures III.18 et III.19

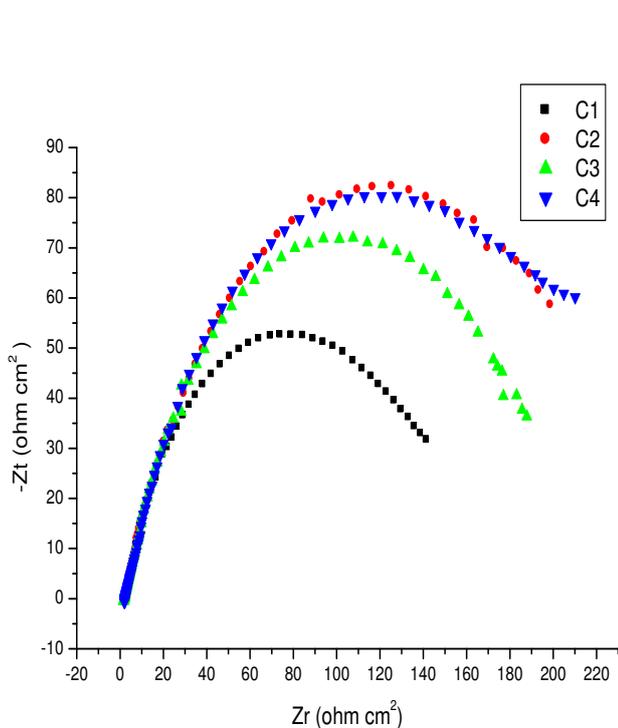


Figure III.18 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO_2 chimique

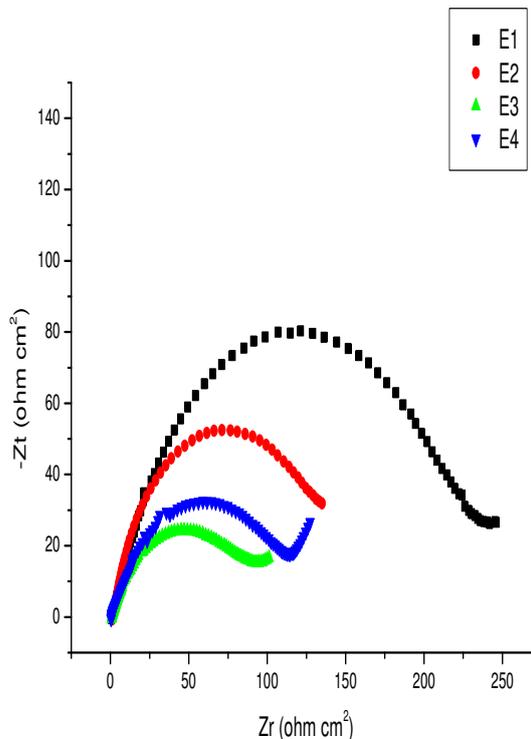


Figure III.19 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO_2 électrochimique

D'après ces courbes on constate que dans le cas des échantillons préparés par voie électrochimique la résistance de transfert de charge augmente avec la taille des grains, par contre elle est indépendante pour la variété chimique.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du bioxyde de plomb électrochimique, des tests de la SIE ont été effectués à différents potentiels. Les diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels sont présentés dans les figures.(III.20 à III.23)

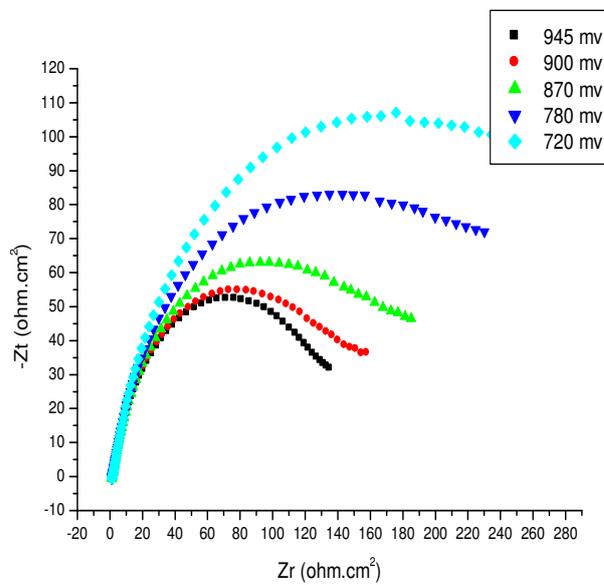
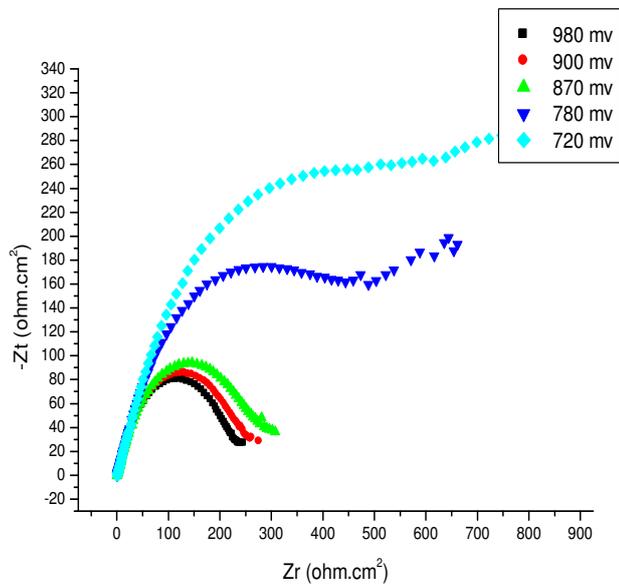


Figure III.20 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO₂ (E1) à différents potentiels

Figure III.21 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO₂ (E2) à différents potentiels

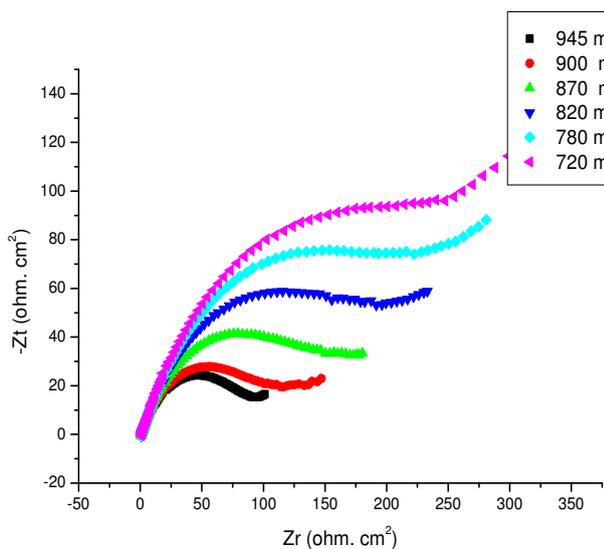


Figure III.22 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO₂(E3) à différents potentiels

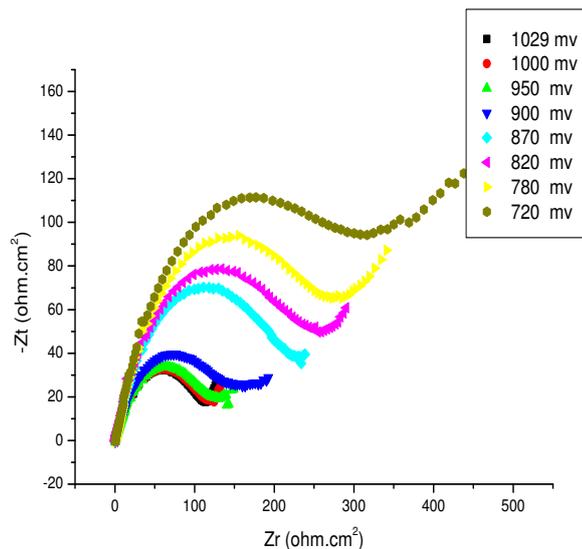


Figure III.23 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO₂ (E4) à différents potentiels

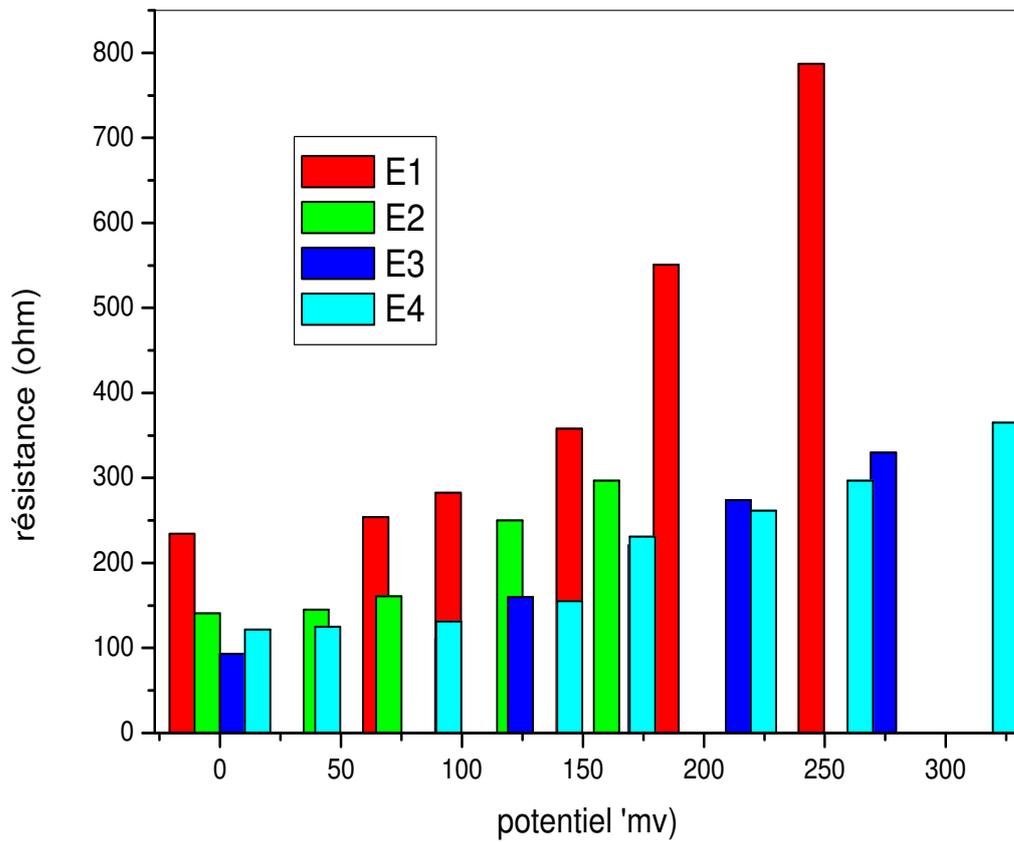


Figure III.24 : Variation de la résistance de PbO_2 électrochimique en fonction du potentiel de polarisation.

D'après ces courbes on constate qu'une augmentation de la résistance de transfert de charge avec le potentiel de polarisation cathodique

Pour une étude comparative entre le bioxyde de plomb chimique et électrochimique, nous avons sélectionné deux échantillons de bioxyde de plomb même taille des grains (C2= 9 nm, E4 =10 nm)

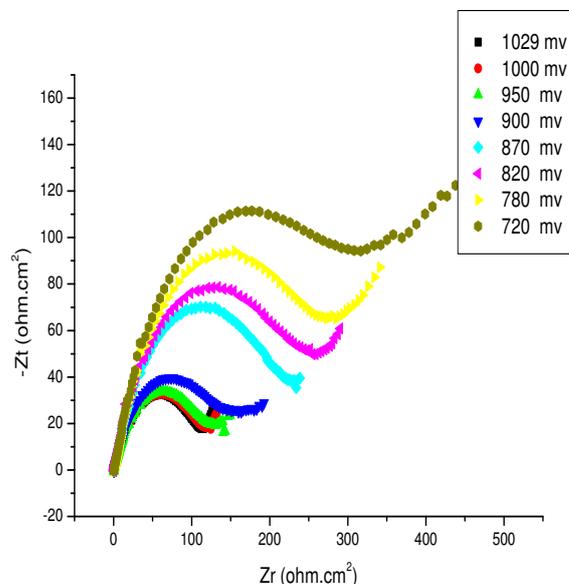
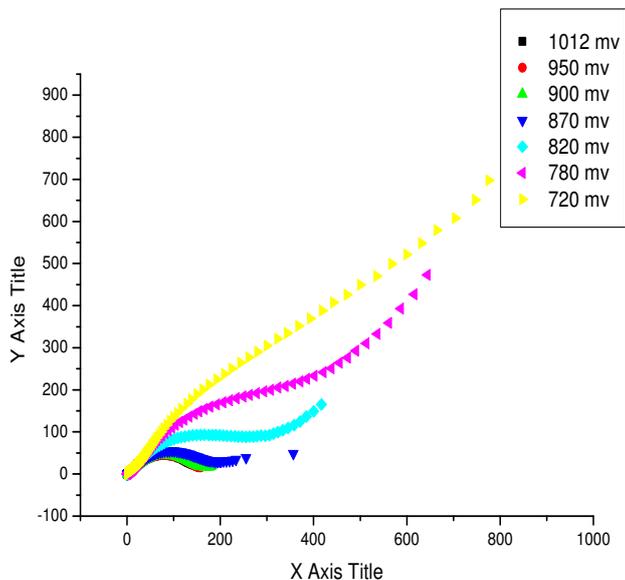


Figure III.25 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO₂ (C2) à différents potentiels

Figure III.26: Représentation de Nyquist de spectre de SIE de PbO₂ (E4) à différents potentiels

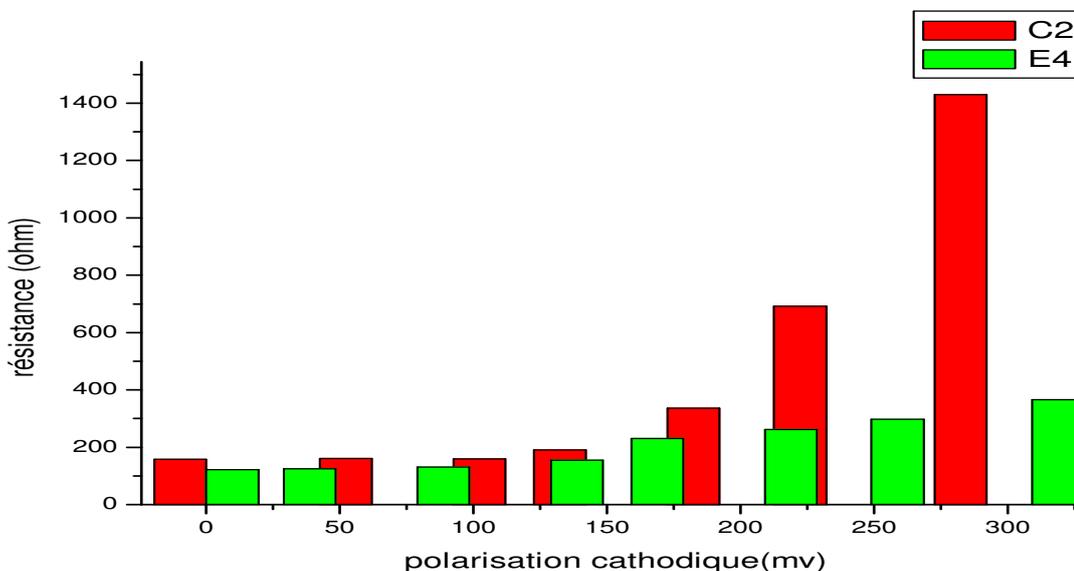


Figure III.27: Variation de la résistance de PbO₂ chimique et électrochimique en fonction du potentiel des polarisations

La courbe montre une augmentation de la résistance de transfert de charge augmente avec le potentiel de polarisations cathodique. Elle est plus accentuée dans le cas de l'enchantion préparés par voie chimique.

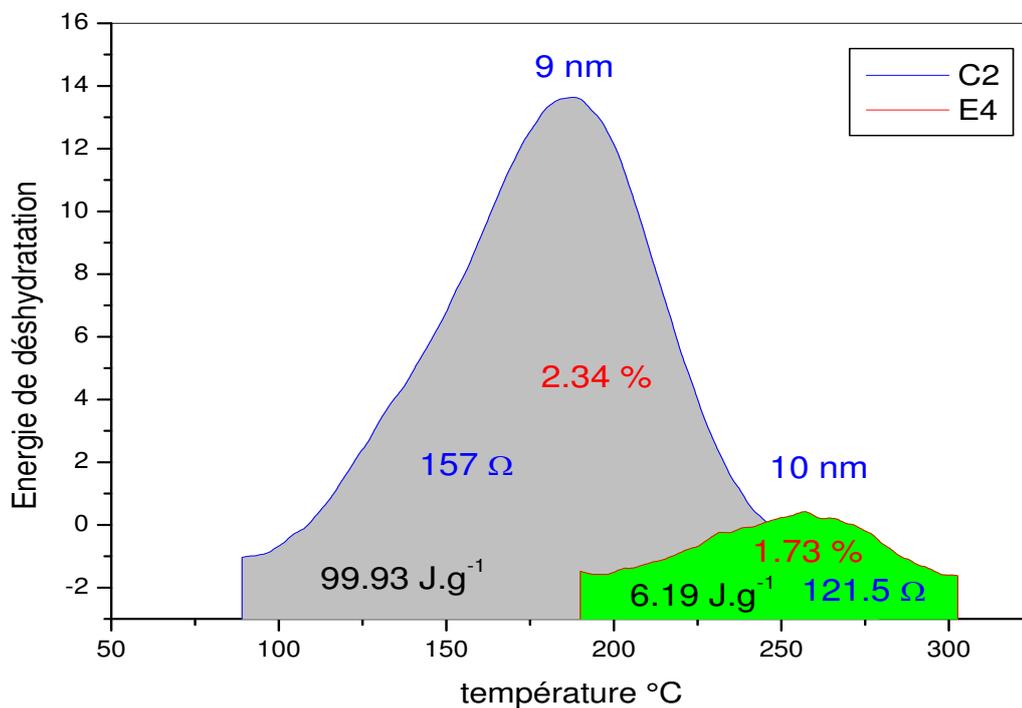


Figure III.28 : Courbe thermogravimétrique DSC (entre 100 -300°C)

Cette courbe montre la variation de l'énergie de déshydratation (heat flow) en fonction de la température

A partir de cette courbe on constate que l'eau de structure du bioxyde de plomb électrochimique s'évapore dans une plage de température plus élevée par rapport à celle du bioxyde chimique (entre 200 et 300°C).

Ceci montre que dans le cas de PbO₂ électrochimique, cette eau est bien ordonnée et dispersée au cœur même du crystal nécessite une énergie de dégradation plus élevée est donnant plus d'activité électrochimique à PbO₂ par rapport à l'enchantion chimique qui présente une eau de surface répartie de manière aléatoire.

CONCLUSION

Conclusion

L'objet de notre travail est la synthèse du bioxyde de plomb chimique et électrochimique et voir l'effet du tensioactif sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques du bioxyde de plomb. Diverses méthodes d'analyse physico-chimiques et électrochimiques ont été utilisées dans le cadre de cette étude à savoir: la diffraction R-X, l'analyse thermique, analyse par microscopie électronique à balayage, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chrono-potentiométrie qui a été utilisée afin de tester la capacité de décharge de nos électrodes, Cette étude nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

L'examen des spectres de diffraction R-X de PbO_2 synthétisé par voie chimique ou électrochimique, nous permet de distinguer les raies principales caractéristiques de β PbO_2 . L'ajout de tensioactif à la variété chimique et électrochimique n'influe pas sur la composition PbO_2 , mais influe significativement sur la taille des particules de PbO_2 .

L'analyse thermique a montré que la déshydratation de β - PbO_2 se fait entre 25 et 320°C, le départ de l'eau physisorbée commence à 90°C et celui de l'eau de structure se fait en deux étapes dans la zone de température comprise entre 180 et 300 °C et la teneur en eau est inversement proportionnelle à la taille des grains pour les deux variétés de bioxyde de plomb chimique et électrochimique.

La microscopie électronique à balayage a montré que β - PbO_2 contient des particules regroupées sous forme de petits agglomérats décrivant nettement la zone cristal et la zone hydratée de β - PbO_2 , il est clair que la partie cristal occupe la plus grande partie.

Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que la résistance de transfert de charge du bioxyde de plomb augmente avec la taille des grains.

Une augmentation remarquable de la capacité de décharge est observée pour le PbO₂ électrochimique qui représente la plus faible cristallinité (10 nm), Cette augmentation est due à l'effet du tensioactif sur la taille des grains de PbO₂ contre présente la plus grande teneur en eau de structure, par contre la capacité de la variété chimique est indépendante de la taille des grains,

Ces résultats expérimentaux devraient être pris en considération dans le processus de fabrication des batteries Plomb-acide et ce, afin d'améliorer la capacité de la masse active positive et les performances de l'accumulateur au plomb.

ANNEXE

Name and formula

Reference code:	00-041-1492
Mineral name:	Plattnerite, syn
PDF index name:	Lead Oxide
Empirical formula:	O ₂ Pb
Chemical formula:	PbO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P42/mnm
Space group number:	136
a (Å):	4,9564
b (Å):	4,9564
c (Å):	3,3877
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	9,55
Measured density (g/cm ³):	9,58
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	83,22
Z:	2,00
RIR:	15,70

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Common Phase Forensic Superconducting Material
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Dark gray
Sample source:	Sample from Mallinckrodt, certified as 95+% pure.
Optical data:	B=2.30(5), Sign=-
Additional pattern:	Validated by calculated pattern. To replace 25-447 and 35-1222.

References

Primary reference:	Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo,
--------------------	---

Structure:
Optical data:

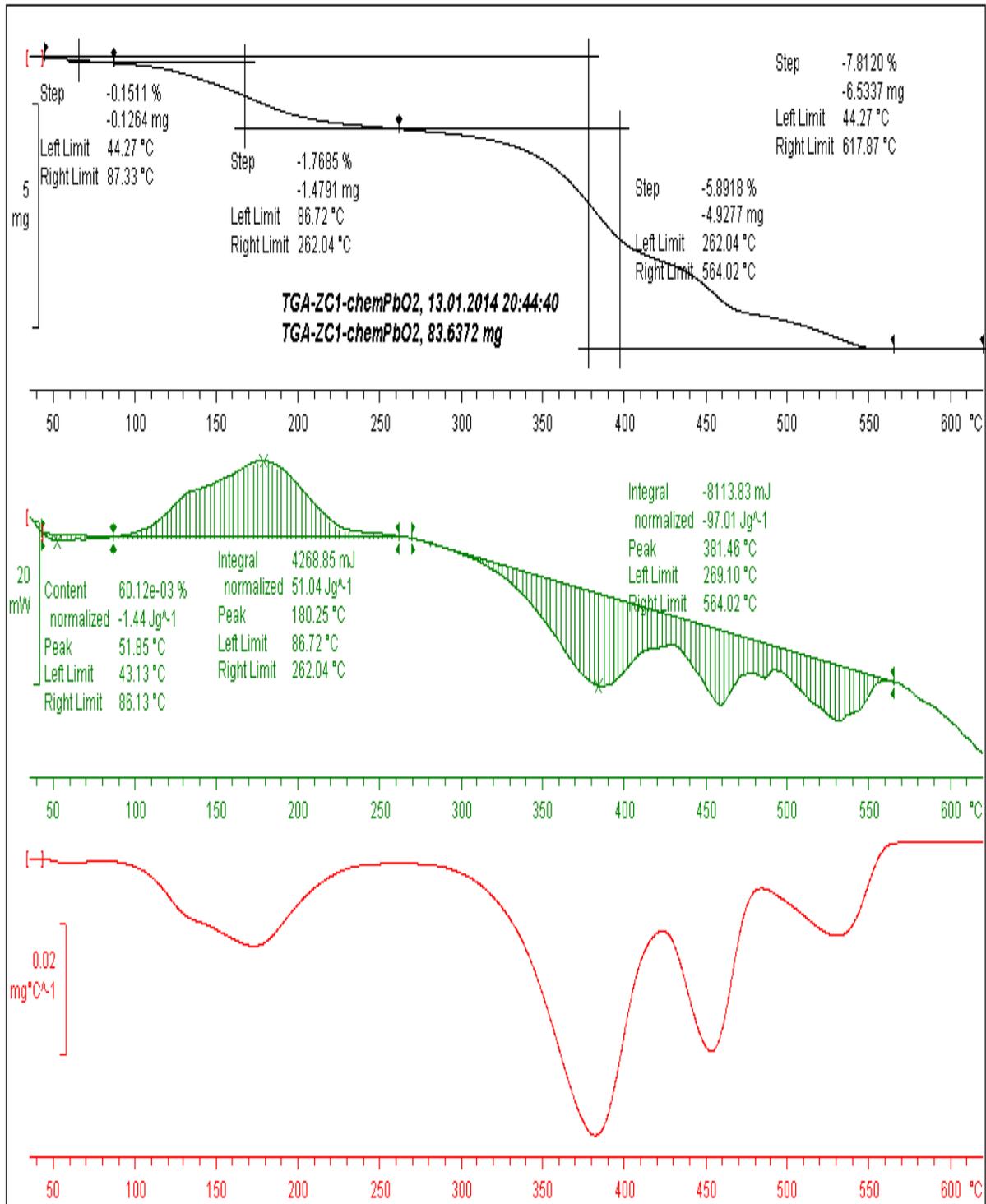
North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1990)
Hill, R., *Mater. Res. Bull.*, **17**, 769, (1982)
Winchell, A., Winchell, H., *Microscopic Character of Artificial
Inorg. Solid Sub.*, 63, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,50000	25,428	100,0
2	1	0	1	2,79700	31,972	88,0
3	2	0	0	2,48000	36,191	21,0
4	1	1	1	2,43700	36,853	2,0
5	2	1	0	2,21700	40,663	1,0
6	2	1	1	1,85590	49,046	52,0
7	2	2	0	1,75340	52,121	12,0
8	0	0	2	1,69410	54,091	6,0
9	3	1	0	1,56700	58,888	9,0
10	1	1	2	1,52530	60,665	12,0
11	3	0	1	1,48560	62,465	10,0
12	2	0	2	1,39860	66,839	6,0
13	2	1	2	1,34620	69,808	1,0
14	3	2	1	1,27390	74,411	8,0
15	4	0	0	1,23920	76,868	2,0
16	2	2	2	1,21790	78,467	5,0
17	3	3	0	1,16830	82,498	2,0
18	3	1	2	1,15030	84,080	6,0
19	4	1	1	1,13270	85,696	4,0
20	4	2	0	1,10840	88,049	2,0
21	1	0	3	1,10080	88,816	3,0
22	2	1	3	1,00610	99,926	5,0
23	4	0	2	1,00010	100,748	2,0
24	5	1	0	0,97200	104,838	1,0
25	3	3	2	0,96170	106,447	2,0
26	5	0	1	0,95140	108,123	4,0
27	3	0	3	0,93220	111,446	2,0
28	4	2	2	0,92740	112,321	3,0

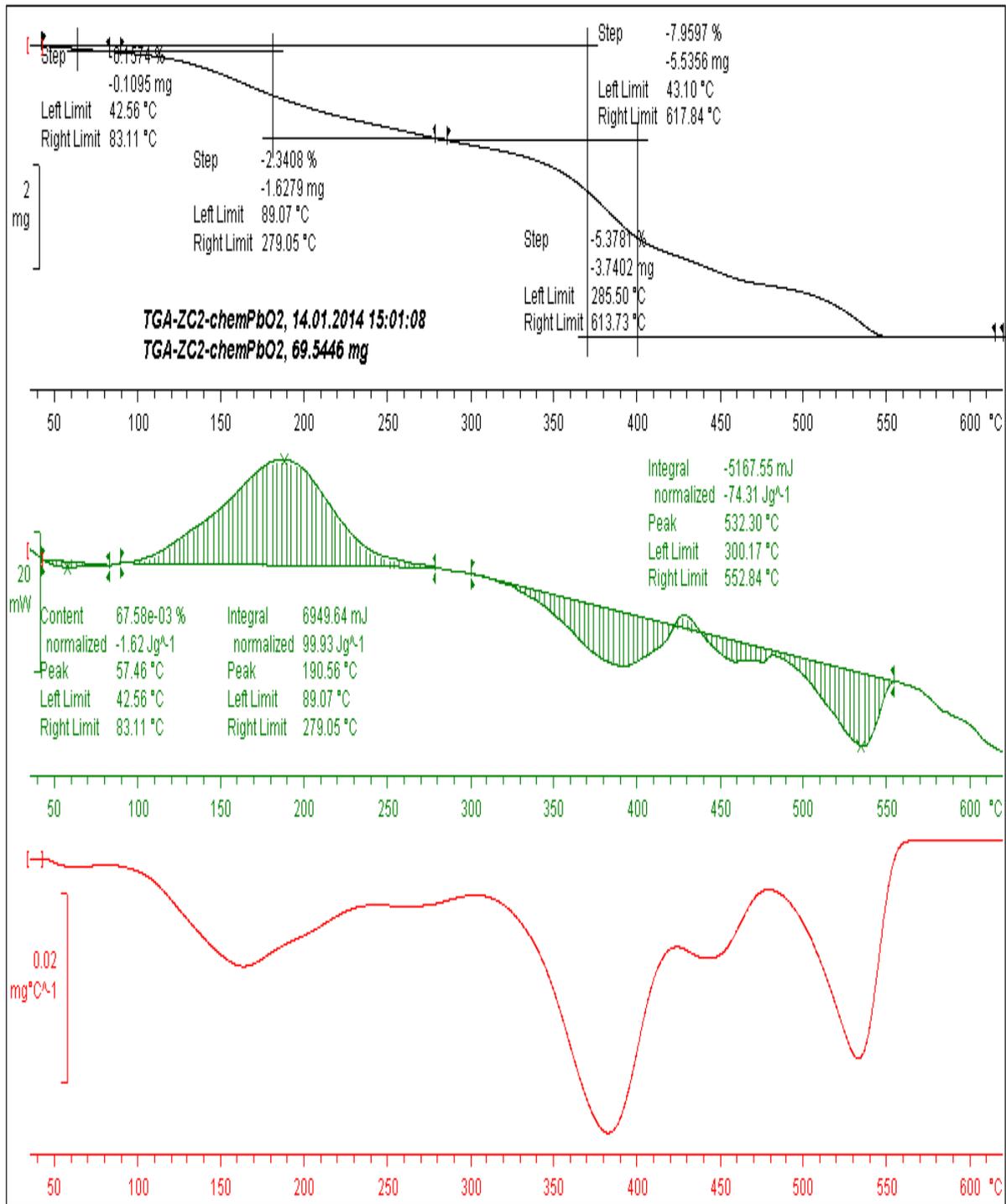
TGA-ZC1-chemPbO2

06.02.2014 19:15:37



TGA-ZC2-chemPbO2

12.02.2014 13:58:49

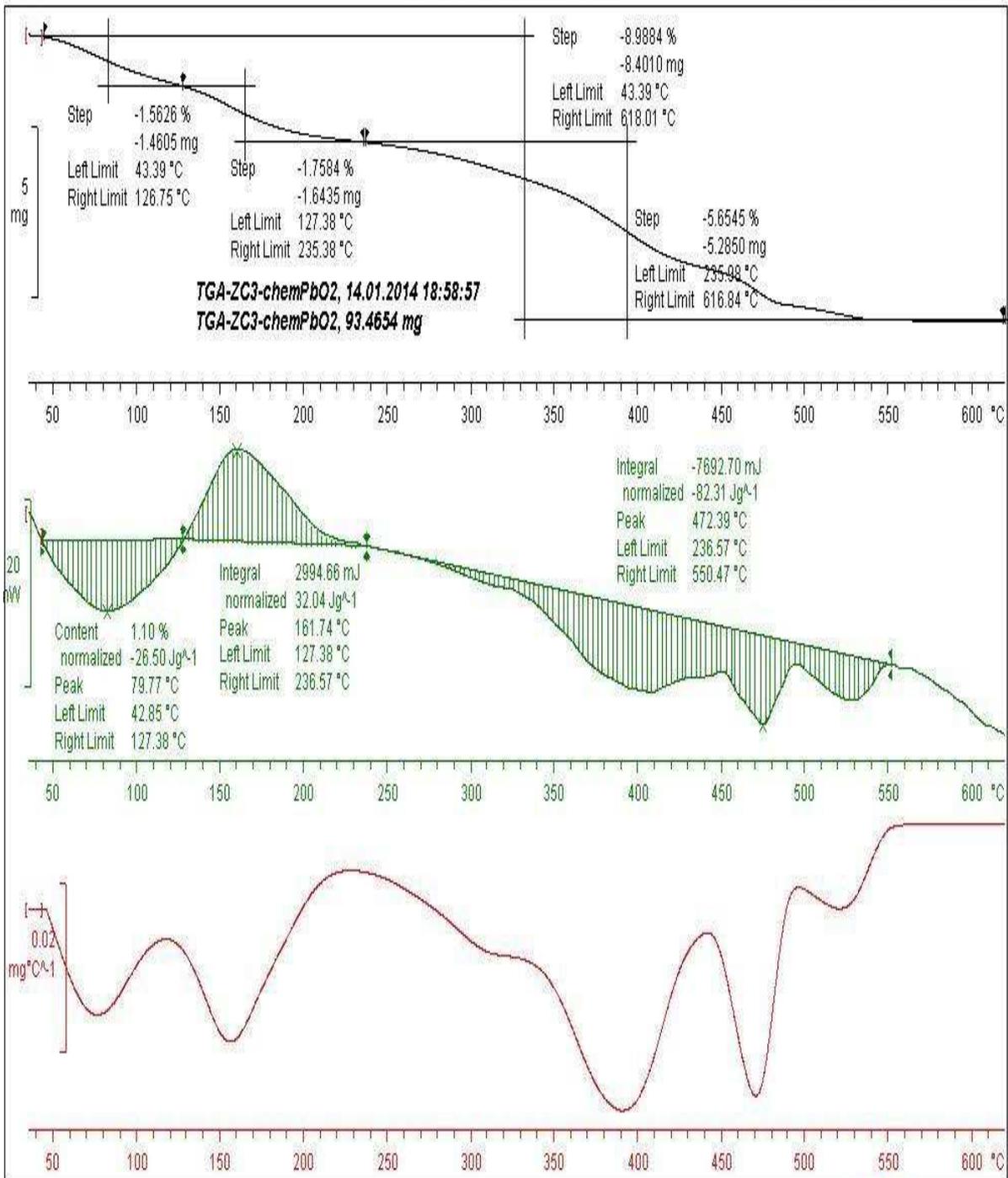


Lab: LABD of IEES

METTLER TOLEDO STAR[®] SW 7.01

TGA-ZC3-chemPbO2

21.01.2014 19:15:14

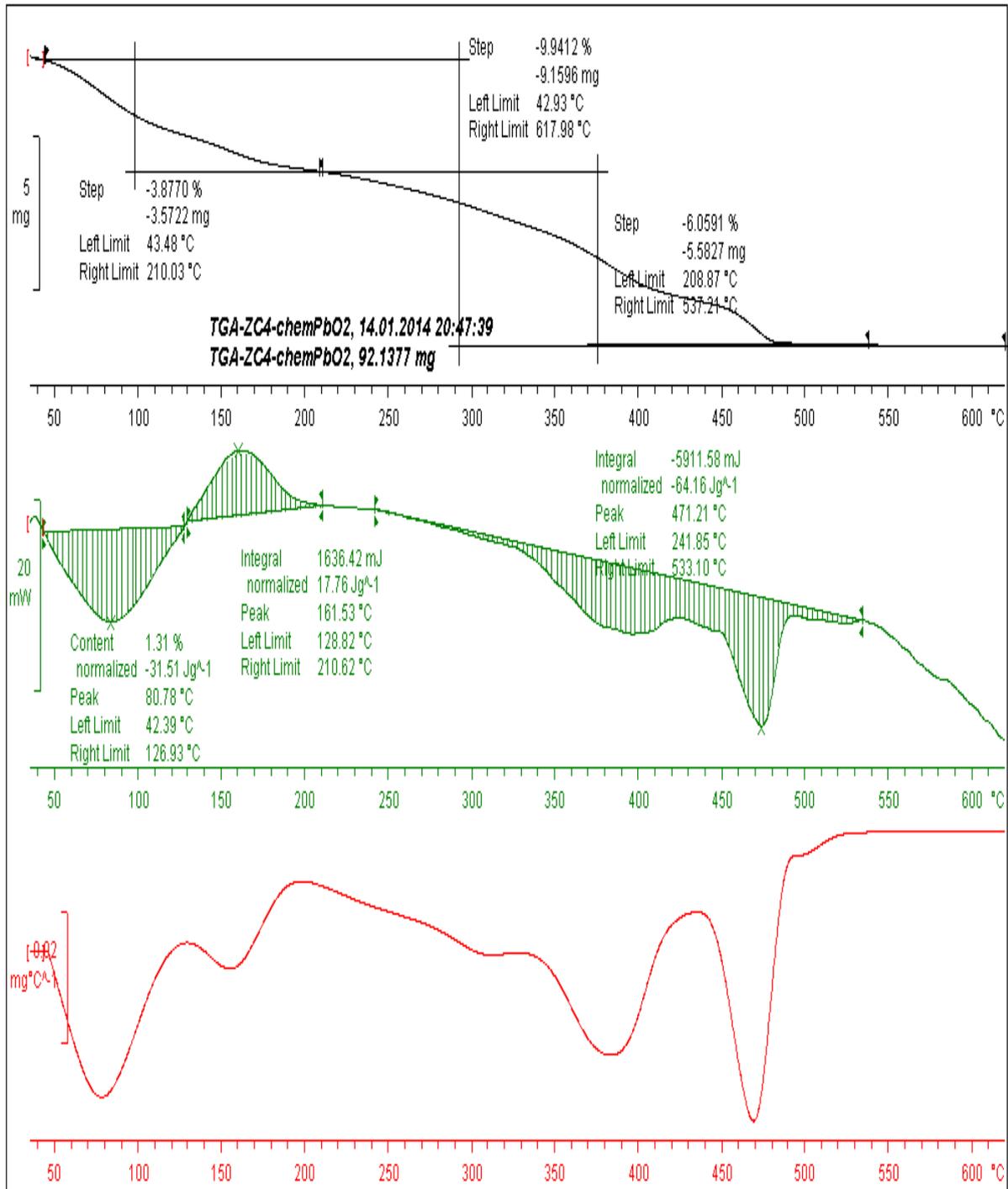


Lab: LABD of IEES

METTLER TOLEDO STAR[®] SW 7.01

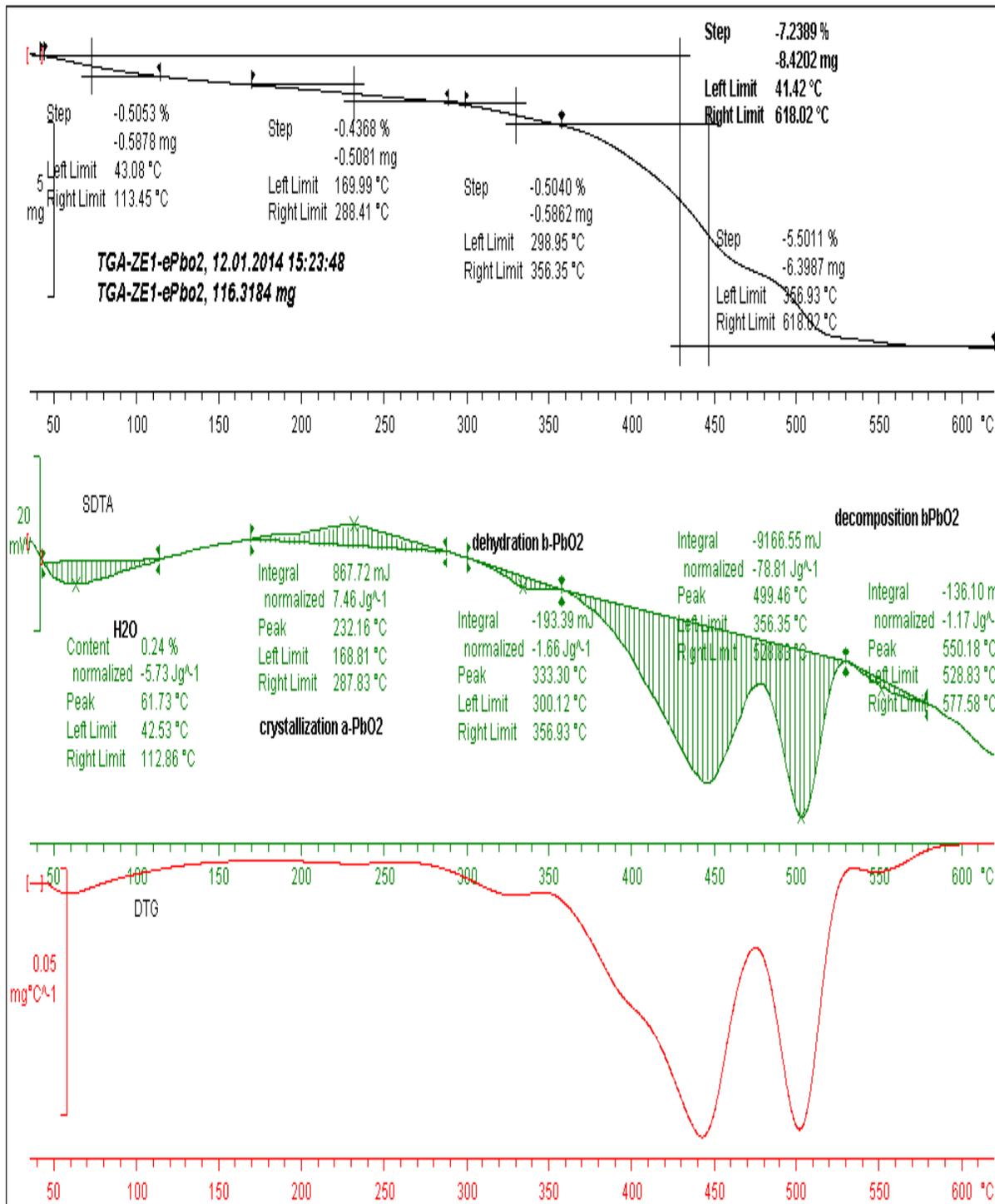
TGA-ZC4-chemPbO2

07.02.2014 14:59:30



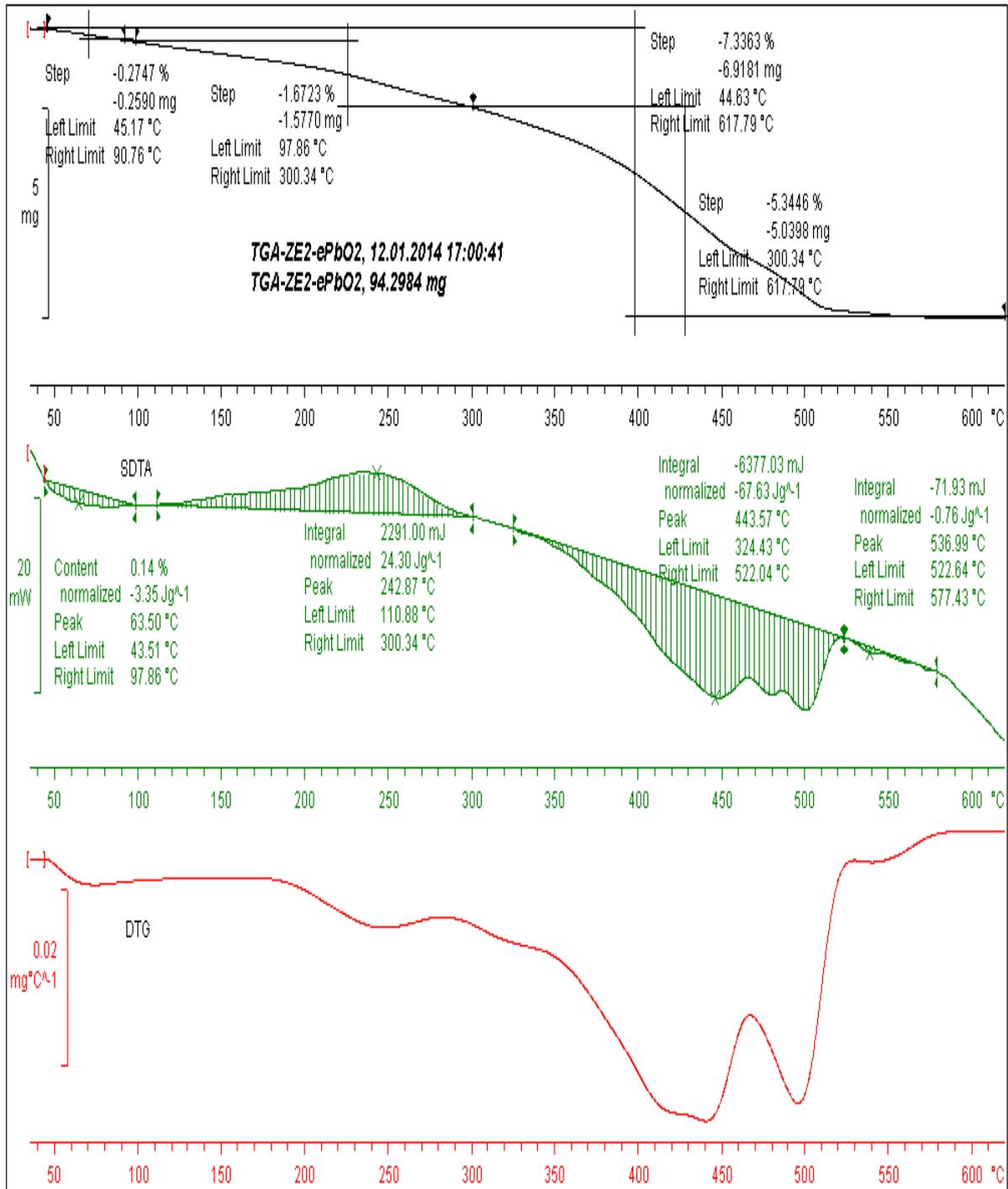
TGA-ZE1-ePbO2

21.01.2014 14:30:39



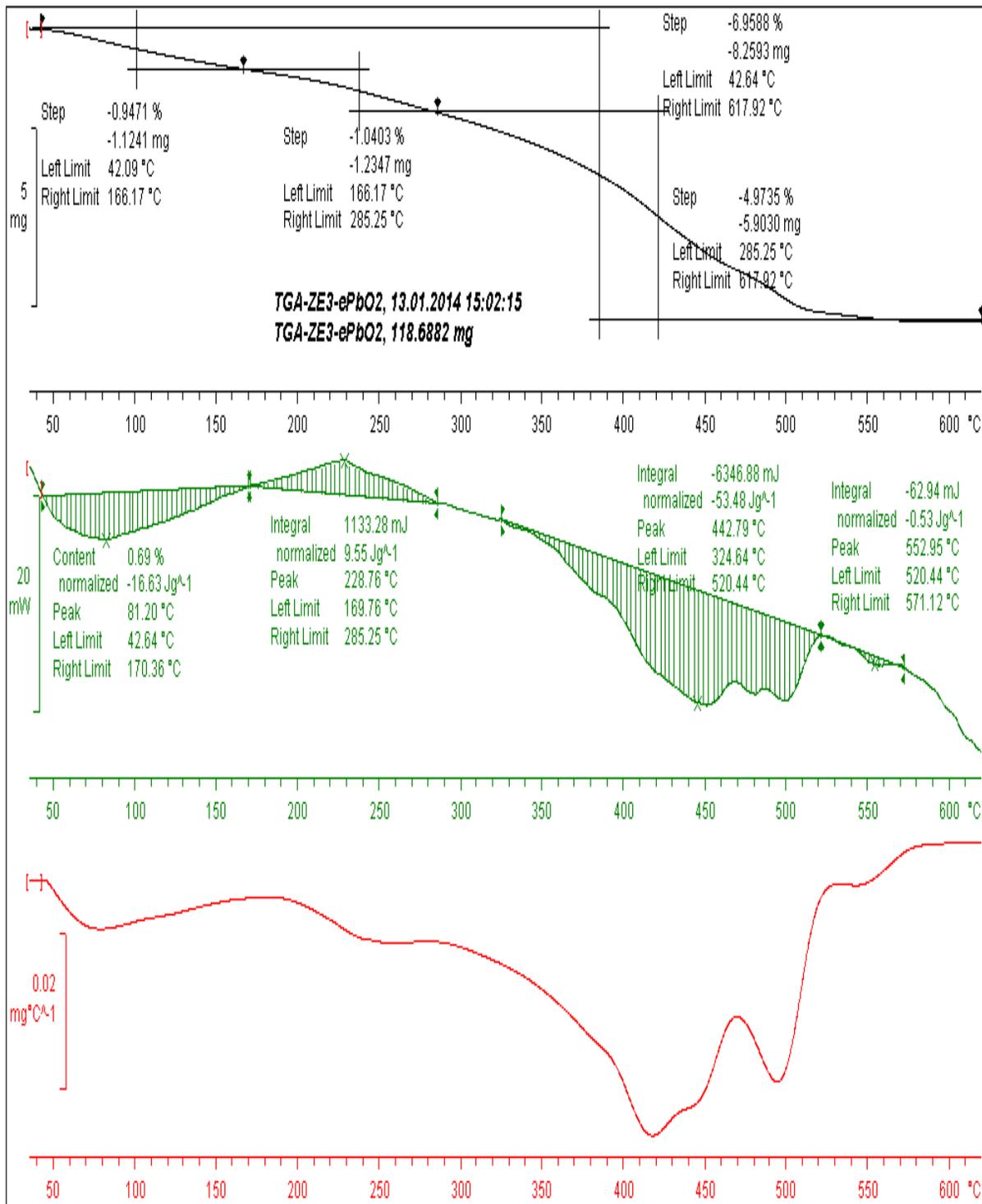
TGA-ZE2-ePbO2

21.01.2014 17:54:48



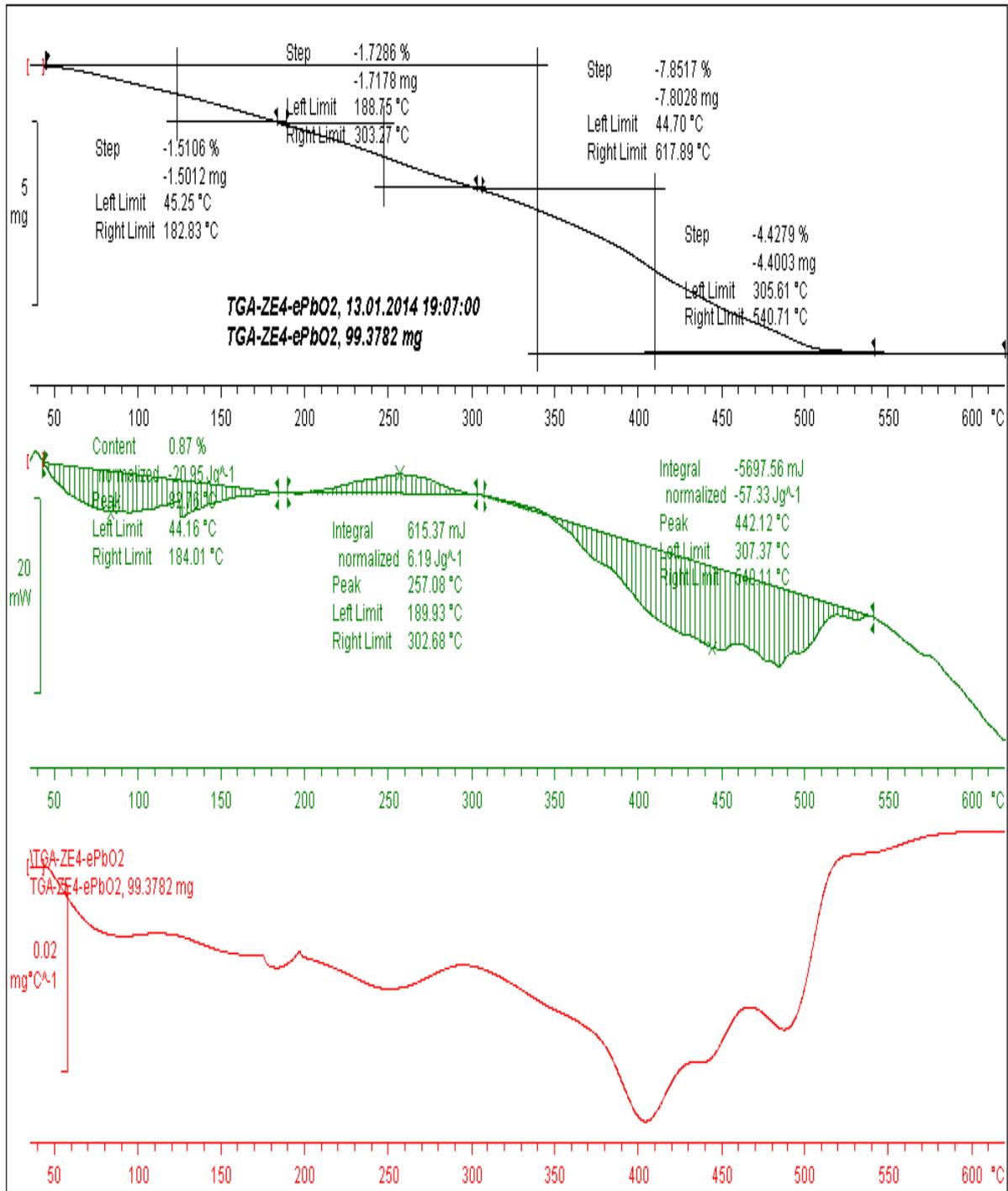
TGA-ZE3-ePbO2

21.01.2014 19:28:01



TGA-ZE4-ePbO2

06.02.2014 19:10:41



Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 19(1987) 15-25.
- [2] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 64 (1997) 57- 60.
- [3] H Karami , A Yaghoobi , A Ramazani *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1046 - 1059
- [4] P. Ruetschi, "Review on the lead–acid battery science and technology", *Journal of Power Sources*, 2 (1977-78) pp. 3-124
- [5] J. Garche, "On the historical development of the lead/acid battery, especially in Europe", *Journal of Power Sources*, 31 (1990) pp. 401-406
- [6] J.H. Gladstone, A. Tribe, *Nature*, 25 (1882) 221.
- [7] H.E. Haring, U.B Tomas, *Trans. Electrochem. Soc.*, 68 (1935) 293.
- [8] H. Stoerz, *Brevets Américains* N° 2678340 (1953) et N° 2678341 (1954).
- [9] H. Bode, E. Voss, *Z. Elektrochem*, 60 (1956) 1053.
- [10] P. Ruetschi, B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 406.
- [11] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, *Trans.Faraday. Soc.*, 50 (1954) 136.
- [12] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, *Trans.Faraday. Soc.*, 112 (1965) 1133.
- [13] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, *Trans.Faraday. Soc.*, 55 (1959) 331.
- [14] J.A. Duisman, W.F. Giaque, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 562.
- [15] H. Bode, *Lead acid Batteries*, Wiley, New York, 1977
- [16] D. Devilliers, E Maché, *L'actualité chimique*, p31 , 2003
- [17] R.D. Prengaman, *Journal of Power Sources*, 78 (1999) 123-129
- [18] A. Sahari, L. Zerroual, *J. power sources*, 32(1990) 407.
- [19] *Hand Book of Chemistry and physics* Ed. 62 et 63 (1982) New york.
- [20] P.Garnier, G.Calvarin et D.Weigel *Extrait du journal de chimie physique*, 11 (1972) 1711.
- [21] L.Seigneurin et J.brenet, *C.R. Acad. Sci*, 246 (1958) 1187.
- [22] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA (1968) 254.
- [23] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [24]. W. Mindt, *J. Electrochem . Soc .*, 116 (1969) 1076.
- [25]. F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 (1962) 1563.
- [26] U.B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42.
- [27] D.A.J. Rand , P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, *Valve-Regulated Lead–Acid*
- [28] P. Pascal, *Nouveau traité chimie de chimie minérale*, Tome VII, ed., Masson
- [29] A. Bystrom, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, 20A, (1945) 11.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [30] P. D'antonio, A. Santoro, *Acta Cryst.*, B 36, (1980)
- [31] R.J. Hill, *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 769.
- [32] A. Santoro, P. D'antonio, S.M. Colder, *J. Electrochem. Soc.*, 13 (1983) 1451.
- [33] Th. Katz, *Ann. Chimie*, 5 (1950) 5.
- [34] A. I. Zaslavskii, Yu. D.Kondrashov and S. S. Talkachev, *Rappor. Akad. Nauk S.R.*, 75 (1950) 559.
- [35] E. Weiss, "Luminescence of Pb²⁺ ions," *Phys. Star. Sol.*, 143 (1987) 131-133.
- [36] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 8.
- [37] D. Pavlov, G. Papazov, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980)2104.
- [38] J.R. Pierson, *Electrochem. Technol.*, 5 (1967) 323.
- [39] L. Zerroual, J. Guiton, *Surf. And Coatings tech.*, 31 (1987) 253.
- [40] V. Arkel, R. Ferrar, *Cristallographie des Métaux*, Tome III, (1978).
- [41] M. Dimitrov, D. Pavlov, *J. Power Sources*, 93 (2001) 234.
- [42] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, *J. Power Sources*, 141 (2005) 316.
- [43] D. Pavlov, L. Bogdanova, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1468.
- [44] A.Tvarusko, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 125.
- [45] S.M. Caulder, J.S. Murday., A.C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1515.
- [46] P.T. Mosely, J.L. Hutchison, C.J. Wright. A.M. Burke, R.I. Hill, V. S. Rainrey, J. *Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 829.
- [47] P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarrri, *J. Solid Statechem.*, 52 (1984) 146.
- [48] R.J. Hill, A.M. Jessel, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1326.
- [49] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 58 (1996) 225.
- [50] J. Yamashita, Y. Matsumaru, *J. App. Electrochem.*, 18 (1987) 1326.
- [51] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 40 (1992) 169.
- [52] D.Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevsk, *J. Power Sources*, 19 (1987)15.
- [53] D.Pavlov, I. Balcanov, T. Halachev, P. Rachev, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 3189.
- [54] D.Pavlov.*J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 3189.
- [55] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 85 (2000) 56.
- [56] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 64 (1997) 57.
- [57] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 158 (2006) 837-840.
- [58] P. Pohl, H. Rickert, *J. Power sources*, D.H.Collins, editor, academic, press, London, New York, 5 (1974) 15.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [59] P.Boher, D.E.A., Ecole Centrale Paris, (1983).
- [60] P. Chartier, N. Guyen, J. Power Sources, 13 (1984) 223.
- [61] Z. Takahira et K. Kanamura, Elertochim. Acta, 29 (1984) 1643.
- [62] J.Garche , J.Power sources 30 (1990) 47.
- [63] D. Pavlov, I. Balcanove, P. Rachev, J. Electrochem. Sot., 134 (1987) 2390.
- [64] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, Solid State Ionics, 127 (2000) 49.
- [65] J.P.Pohl et H.Rickert, J.Phys.Chem, 112 (1978) 117.
- [66] F.B.Itcher et H.S.Panesar, J.Power Sources, 36 (1991) 439.
- [67] J.D.Jorgensen, R.Varma, FJ.Rotella, G.Cook et N.P. Yao, Paper 604 presented at the electrochemical society meetings, Denver. 10 Oct. 1981 11-16
- [68] P. Rüetschi et R.Giovanoli, J. Power Sources, 13 (1991) 81.
- [69] P. Rüetschi, J. Electrochem. Soc. 139, 5 (1992) 1347-1351.
- [70] R.Fitas, *Thèse doctorat d'état, UFA Sétif Algérie (1998).*
- [71] R. James, W. Woud, Proc. R. Soc, Ser. A, 109 A 598, London (1925).
- [72] M. Miyake, Am. Mineral, 64 (1978) 506.
- [73] D. Zhongxu, W Dihua, et al., Study of lead carbonate as lead/acidbattery electrode, Dianchi 4 (1999) 169–170.
- [74] D.Pavlov,I Balkanov, T .Halachev and P.Rachev,J.Electrochem. Soc.136 (1989)3189
- [75] D.Pavlov and E.Bashtavelova, j. Power Sources , 30 (1990)77.
- [76]M.Fleschmann and H.R. Thirsk, Trans . farday soc . 51(1955)71
- [77] E.M.L. Valeriotte and L.D. Gallop, J . Electrochem. Soc .,124 (1977) 370.
- [78] E.Hameenoja and N.A. Hampson, J. Appl. Electrochem. 14(1984)449
- [79] Z.Takehara,J. Power Sources,30 (1990)55
- [80] Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 402–405
- [81] Z. Takehara, K. Kanamura, J. Electrochem. Soc.134 (1987) 13.
- [82] Z. Takehara, K. Kanamura, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1604.
- [83] Z. Takehara, J. Power Sources 85(2000) 29
- [84] Zen –Ichiro Takehara, J. Power Sources 30 (1990)55-75
- [85] B.Monahov,D.Pavlov, A. Kirchov and S.Vasilev J. Power Sources 113 (2003)281-292
- [86] I. M. Steele, J. J. Pluth and J. W. Richardson JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 132 (1997) 173-181
- [87] F. Vallat – Jolieau, A. Delahaye – Vidal, M. Figlarz and A. de Guibert, J. Electrochem. Soc., Submitted for publication.
- [88] L.Zerroual, N. Chelali et F.Tedjar,J.of power sources, 51(1994) 425-431

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [89] A. Sahari, Thèse de magister (Sétif) 1990.
- [90] L. Zarroual, J. Guitton, *surf. And Coating tech*, 31 (1987).
- [91] R. Fitas, *Thèse D'état (Sétif), 1998.*
- [92] R.V. Biagetti and M.C. Weeks, *Bell Syst. Tech. J.* 49 (1970) 1305.
- [93] M. Dimitrov, D. Pavlov, Trogachev, M. Mteakova, L. Bogdanova, *J. Power sources*, 140(2005)168-180.
- [94] D. Pavlov and N. Kapkov, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990)21.
- [95] I. Dreier, F. Saez, P. Scharf and R. Wagner, *J. Power Sources* 85 (2000) 117.
- [96] J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 10.
- [97] D. Pavlov and N. Kapkov, *J. Power Sources* 31 (1990)189.
- [98] L.T. Lam, H. Ozgun, L.M.D Cranswick and D.A.J. Rand, *J. Power Sources* 42 (1993), p.55.
- [99] L. Torcheaux, J.P. Vaurijoux and A. de Guibert., *J. Power Sources* 64 (1997)81.
- [100] D. Pavlov et S. Ruevski, *J. Power Sources* 95 (2001)191-202
- [101] M. Gruz- Yusta, J. Morales et L. Sanchez. *J. Power Sources.* 157 (2006) 579-583.
- [102] W. Wernicke, *Ann. Phys. Chem.*, 141 (1870) 109.
- [103] H. Becquerel, *Ann. Phys. Chem.*, 8 (1943) 405.
- [104] P. Beetz, *Ann. Phys. Chem.*, 61 (1944) 209.
- [105] F. Jirsa, *Z. Phys. Chem. . (Leipzig)*, 94 (1920)1 .
- [106] P. Chartier, Thèse doctoral d'état. Strasbourg France (1968).
- [107] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 42, p.345, 1993
- [108] D. Pavlov, *Essentials of lead-acid batteries*, SAEST, Karaikubi, 2006
- [109] A. Tokunaga, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando, *J. Electrochem. Soc.* 134, p.525, 1987
- [110] B. Monahov, D. Pavlov, A. Kirchev, S. Vasilev, *J. Power Sources*, 113, p.281, 2003
- [111] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, *J. Power Sources*, 137, p.288, 2004
- [112] J. P. Pohl et H. Rickert, *J. Phys. Chem.*, 112 (1978) 117.
- [113] J.P. Pohl et Wshendler, *J. Power sources*, 6 (1981) 245.
- [114] P. Rüetschi et R. Glovandi, *J. Power sources*, 13 (1991) 81.
- [115] P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.* 1395 (1992) 1347.
- [116] P. Boher, P. Garnier, et J. R. Gavarrì, *J. Solide State Chem*, 52 (1984) 146.
- [117] D. Pavlov, *J. Power sources*, 19 (1987) 15.
- [118] R. fitas, *Thèse de doctorat d'état, Sétif (1998).*
- [119] H. Ozgun, L.T. Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, *J. Power Sources*, 52 (1994) 159.
- [120] D. Pavlov, *Essentials of lead-acid batteries*, SAEST, Karaikubi, 2006.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [121] H. Dietz, J. Garche, K. Wiesener, *J. Power Sources*, 14 (1985) 305.
- [122] S.V. Baker, P.T. Moseley, A.D. Turner, *J. Power Sources*, 27 (1989) 127.
- [123] A. Ferreira, J. Jordan, J. Wertz, G. Zguris, *J. Power Sources*, 133 (2004) 39.
- [124] D.B. Edwards, V.S. Srikanth, *J. Power Sources*, 34(1991) 217.
- [125] S. Wang, B. Xia, G. Yin, P. Shi, *J. Power Sources*, 55(1995) 47.
- [126] L.T. Lam, O. Lim, H. Ozgun, D.A.J Rand, *J. Power Sources*, 48(1994) 83.
- [127] A. Tokunaga, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando, *J. Electrochem. Soc*, 134(1987) 525.
- [128] G. Toussaint, L. Torcheux, J. Alzieu, J.C. Camps, D. Livigni, J.F. Sarrau, J.P. Vaurijoux, D. Benchetrite, V. Gauthier, M. Vilasi, *J. Power Sources*, 144 (2005) 546.
- [129] G. Toussaint, L. Torcheux, F. Storck, J.F. Sarrau, *Proceeding de la 10 ème Conférence Européenne sur les Batteries au plomb (10th ELBC), Athènes, 2006.*
- [130] S.D McAllister, R. Ponraj, I.F. Cheng, D.B. Edwards, *J. Power Sources*, 173 (2007) 882.
- [131] H. Dietz, J. Garche and K. Wiesener, *J. Applied Electrochemistry*, 17(1987) 473.
- [132] T.C. Dayton, D. B. Edwards, *J. Power Sources*, 85(2000) 137.
- [133] K.R. Bullock, *J. Power Sources*, 51 (1994) 1.
- [134] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *J. Power Sources*, 30, p.209, 1990
- [135] A. Rebbah, *Cours de cristallographie, fascicule 3 O.P.U (1993).*
- [136] P. Scherrer, *Gttinger Nachrichten*, 2(1918) 98.
- [137] P. Glansdorff, *Encyclopaedia Universalis, Ed. Ency. Univ. Paris (1985).*
- [138] E. Voss et J. Freundlich, D.H. Collins (ed.), *Batteries*, Pergamon, Oxford, **287** (1963) 73
- [139] Yuzhuo Li, *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*, Wiley-Interscience, 2008, 734 p.

Résumé

Le bioxyde de plomb est fréquemment employé dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés telles que sa durée de vie, sa bonne conductivité, son coût bas et sa forte stabilité en milieu sulfurique . Il est connu que PbO₂ préparé par voie chimique est inactif, par contre celui synthétisé par voie électrochimique est très actif. L'ajout de tensioactif lors de la préparation pour les deux variétés n'influe pas sur la composition PbO₂, mais influe significativement sur la taille des particules. Les résultats ont montré que la quantité d'eau présente dans les zones hydratées dépend principalement la taille des grains. Une étude comparative montre une différence dans la réactivité entre le bioxyde de plomb chimique et électrochimique.

Une augmentation remarquable de la capacité de décharge est observée pour le PbO₂ électrochimique qui représente la plus faible cristallinité (10 nm). par ce que cette eau est bien ordonnée et dispersée en compare avec l'échantions chimique qui présenté une eau de surface répartie de manière aléatoire

Mots clés : PbO₂, tensioactif, réactivité électrochimique, capacité, cristallinité

Abstract

Lead dioxide is frequently used in the industry for its excellent property such as its cycle life, its high conductivity, its low price and its high strong stability in sulfuric acid. It's well known that PbO₂ prepared by chemical route is inactive, whereas that synthesis electrochemically is active. The addition of surfactant during the preparation of the two varieties does not influence the PbO₂ phase but it significantly influences its crystallite size. The results showed that the amount of water present in the hydrated zones mainly depends on the crystallite size. A comparative study shows a difference in the reactivity of both chemical and electrochemical PbO₂.

A remarkable increase in the discharge capacity is observed for electrochemical PbO₂ that represents the lowest crystalline (10 nm) because this water is well ordered and dispersed with comparison to the chemical sample, which presents surface water reported aleatory.

© **Key words:** PbO₂, surfactant, electrochemical reactivity, capacity, crystallinity.

ملخص

يستخدم ثاني أكسيد الرصاص عادة في الصناعة نظرا لخصائصه الممتازة مثل مدة حياته، جودة ناقلية، انخفاض تكلفته و استقراره المرتفع نسبيا وس. PbO₂ الكيميائي اقل تفاعلا كهروكيميائيا بالنسبة PbO₂ الكهروكيميائي، إضافة منشط فعال في تحضير ثاني أكسيد الرصاص الكيميائي و الكهروكيميائي لم يؤثر على تركيبته ولكن هناك تأثير واضح في حجم بلوراته. النتائج المحصل عليها أظهرت أن كمية الماء الموجودة في المناطق الهلامية تعتمد بشكل رئيسي على حجم البلورات. و في دراسة مقارنة بينهما تبين انه يوجد اختلاف كبير في آلية التفاعل بينهما.

وقد لوحظ تحسن في الاستطاعة في عينات PbO₂ الكهروكيميائي التي لها حجم البلورات اصغر (10 nm) لان جزئها الهلامي متشكل بشكل منظم عكس الكيميائي المشكل بطريقة عشوائية.

الكلمات المفتاحية : PbO₂ ، منشط فعال ، البلورات ، تفاعل كهروكيميائي، الاستطاعة.