

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat Abbas Sétif -1-
Faculté de **Technologie**
Département de **Génie des Procédés**

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Techniques

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**Etude des caractéristiques au physico-chimique
de la masse active de la plaque positive de l'accumulateur
au plomb usagé.**

Présenté Par : NOURI Imene

Encadré Par : Pr. R. FITAS

Date de soutenance: 24 Juin 2014

Jury de soutenance

| | | |
|--|-------------------|-----------------------------|
| Président : Pr. Ahmed ZOUAOUI | Professeur | Université SETIF -1- |
| Encadreur : Pr. Rachid FITAS | Professeur | Université SETIF -1- |
| Examineur : Dr. Mabrouk CHERITI | M.C.B. | Université SETIF -1- |

Remerciements

Ce mémoire présente le travail effectué au Laboratoire d'Énergétique
et d'Électrochimie du Solides de l'Université de Sétif-1- sous la direction
de Monsieur le Professeur Rachid FITAS.

Mes remerciements les plus sincères vont donc à Monsieur

Pr L. Zerroual et Dr M. Foudia.

Qui ont dirigé mes travaux, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour les
conseils qu'ils m'ont prodigués et pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je remercie les membres de jury, le Pr. Ahmed Zouaoui et le Monsieur ,
d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Mr. Abderrezak, Mr. Imed et M^{elle} Amel au niveau de
laboratoire de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie
(ENPEC) de Sétif pour leur patience à mon égard.

Je remercie particulièrement tous mes amis mes collègues de la promotion 2013-2014
Master II Génie Chimique.

Dédicace


Je dédie ce modeste travail à :

- L'âme la plus tendre dans ma vie, à celle qui m'a nourrie depuis ma naissance, à celle qui prie pour ma réussite et mon bonheur, à ma chère mère Yassina;
- Ma source d'espoir qui ne cesse pas de m'encourager, de me servir avec ses conseils, à mon père Saâdi;
- Mes chères sœurs Hanene, Amina, Rahma et Farah;
 - Mes frères Fares et Walid;
- Toutes mes amies : Khaoula, Samiha, Horia, Hadjira, Zineb, Noura, Hanene, Randa, Fouzia, Fatima, Nassima, Somia, Soufia,...;
- Tous les gens qui m'ont aidée, qui m'aiment et qui me souhaitent la réussite dans mes études.

Nouri Imene.

SOMMAIRE

| <u>Sommaire</u> | <u>Page</u> |
|--|-------------|
| Liste des figures..... | I |
| Liste des tableaux..... | II |
| Introduction et but de travail..... | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique (Partie I : Accumulateur au plomb) | |
| I. Origine de l'accumulateur au plomb..... | 2 |
| II. Principe de fonctionnement..... | 4 |
| III. Elément, accumulateur et batterie..... | 5 |
| IV. Constitution de la batterie au plomb..... | 6 |
| V. Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur..... | 7 |
| V.1. Préparation de la grille..... | 7 |
| V.2. Préparation de l'oxyde..... | 7 |
| V.3. Préparation de la pâte..... | 8 |
| V.4. Mûrissage des plaques..... | 8 |
| V.5. Formation des plaques..... | 9 |
| Chapitre I : Etude bibliographique (Partie II : Généralités sur le plomb et ses oxydes) | |
| II. Le plomb et ses oxydes..... | 11 |
| II.1. Le plomb..... | 11 |
| II.2. Le monoxyde de plomb..... | 11 |
| II.3. Le bioxyde de plomb..... | 13 |
| II.3.1. Structure de α -PbO ₂ | 13 |
| II.3.2. Structure de β -PbO ₂ | 15 |
| II.4. Les métas plombâtes (Pb ₂ O ₃)..... | 15 |
| II.5. L'oxyde de plomb rouge (Pb ₃ O ₄)..... | 15 |

| | |
|--|----|
|  Structure du minium..... | 16 |
| III. Caractérisations physico-chimiques de PbO ₂ | 17 |
| III.1. Formule chimique..... | 17 |
| III.2. Les oxydes intermédiaires : PbO _x | 19 |
| ❖ Obtention des oxydes intermédiaires..... | 19 |
| IV. Les sulfates de plomb..... | 21 |
| IV.1. Le sulfate tribasique de plomb (3BS)..... | 21 |
| IV.2. Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS)..... | 22 |

Chapitre II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

physico-chimique

| | |
|--|----|
| I. Méthodes d'analyse chimique..... | 24 |
| I.1. Détermination du pourcentage du PbO ₂ dans les plaques positives usagée..... | 24 |
| I.2. Détermination de la teneur des Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ et Pb _{total} dans PbO ₂ | 25 |
| I.2.1. Détermination du Pb ⁴⁺ dans PbO ₂ par analyse chimique..... | 25 |
| I.2.2. Détermination du Pb ²⁺ et Pb _{total} dans PbO ₂ par analyse thermique..... | 25 |
| I.2.2.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)..... | 25 |
| I.2.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)..... | 26 |
| II. Méthodes d'analyse physique..... | 26 |
| II.1. Diffraction des Rayons-X..... | 26 |
| II.1.1. Principe..... | 26 |
| II.1.2. Loi de Bragg..... | 27 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| I. Objectif..... | 29 |
| II. Préparation des échantillons..... | 29 |
| III. Méthodes d'analyse Chimique et thermiques..... | 30 |
| III.1. Détermination du Pb ⁴⁺ dans PbO ₂ par analyse chimique..... | 30 |

| | |
|--|----|
| III.2. Détermination du Pb_{total} dans PbO_2 par analyse thermogravimétrique..... | 31 |
| III.2.1. Analyse thermogravimétrique..... | 31 |
| III.2.1.1. Résultats expérimentaux..... | 31 |
| III.2.1.2. Conclusion..... | 36 |
| IV. Méthodes d'analyse Physique..... | 36 |
| IV.1. Diffraction des Rayons-X..... | 36 |
| IV.1.1. Identification des échantillons..... | 36 |
| V. Comportement électrochimique du PbO_2 des issu des deux échantillons..... | 41 |
| V.1. Montage utilisé..... | 41 |
| V.2. Résultats et discussions..... | 43 |
| V.3. Conclusion..... | 44 |
| Conclusion générale..... | 45 |
| Référence bibliographique..... | 46 |

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Première batterie conçue par Gaston Planté..... | 2 |
| Figure 2 : La représentation schématique des processus de (a) la décharge et (b) la charge..... | 5 |
| Figure 3 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert..... | 6 |
| Figure 4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage..... | 7 |
| Figure 5 : Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie..... | 10 |
| Figure 6 : Structure de α -PbO..... | 12 |
| Figure 7 : Structure de β -PbO..... | 12 |
| Figure 8 : Schéma représentatif de la structure de α -PbO ₂ | 14 |
| Figure 9 : Schéma représentatif de la structure de β -PbO ₂ | 15 |
| Figure 10 : Structure de Pb ₃ O ₄ | 16 |
| Figure 11 : Schéma de la structure de α -PbO ₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb..... | 18 |
| Figure 12 : Schéma de la structure de α -PbO ₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb..... | 19 |
| Figure 13 : Thermogramme de β -PbO ₂ | 20 |
| Figure 14 : Analyse thermique différentielle β -PbO ₂ | 21 |
| Figure 15 : Principe d'établissement de la loi de Bragg..... | 27 |
| Figure 16 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon A..... | 32 |
| Figure 17 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon B..... | 33 |
| Figure 18 : Influence thermique sur la perte de masse dans l'échantillon A..... | 34 |
| Figure 19 : Influence thermique sur la perte de masse dans l'échantillon B..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figure 20 : Spectre de diffraction R-X de la masse de l'échantillon A..... | 37 |
| Figure 21 : Spectre de diffraction R-X de la masse de l'échantillon B..... | 37 |
| Figure 22 : Spectre de diffraction R-X de la masse des échantillons A et B dans la plage de l'angle téta allant de 20 à 40°..... | 39 |
| Figure 23 : Electrode de travail..... | 41 |
| Figure 24 : Cellule électrochimique à trois électrodes..... | 42 |
| Figure 25 : Cellule à deux électrodes utilisée pour décharge de piles..... | 42 |
| Figure 26 : Décharges intensiostatiques à $I = -1$ mA pour les échantillons A et B..... | 43 |
| Diagramme 1 : Différence de capacité de PbO_2 des différents échantillons..... | 44 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Chronologie de développement de la batterie au plomb..... | 3 |
| Tableau 2 : Pourcentage de Pb^{4+} dans PbO_2 par analyse chimique..... | 31 |
| Tableau 3 : Valeurs des pertes de masse dans les différentes zones..... | 35 |
| Tableau 4 : Tableau récapitulatif des résultats des analyses..... | 36 |
| Tableau 5 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche A.S.T.M. n° 25-447 correspondantes à l'échantillon A..... | 38 |
| Tableau 6 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche A.S.T.M. n° 11-549 correspondantes à l'échantillon B..... | 39 |
| Tableau 7 : Valeurs de la taille des crystallites..... | 40 |

Introduction et but de travail

Introduction et but de travail

L'accumulateur au plomb mis au point en 1859 est encore aujourd'hui le plus répandu pour les applications courantes. En comparaison avec d'autres accumulateurs, reste de nos jours le plus utilisé grâce à son faible coût, ses performances électrochimiques et sa simple technologie. Le bioxyde de plomb est l'une des matières premières les plus importantes dans la mesure où sa quantité et ses propriétés déterminent la capacité électrique de l'accumulateur au plomb.

Le fonctionnement de cet accumulateur a fait l'objet de nombreuses études, mais un certain nombre de problèmes aussi bien pratiques que fondamentaux restent à résoudre. Les problèmes pratiques rencontrés sont liés à la perte de capacité, surtout de l'électrode positive, après un certain nombre de cycles charge-décharge. Les problèmes les plus délicats d'un accumulateur au plomb usé semblent être liés à l'électrolyte, à la sulfatation, formation d'une couche passivante non conductrice électronique à l'interface masse active/électrolyte, des électrodes et à la déshydratation de la masse active causée par la sulfatation.

Le but de notre travail a deux impacts :

- ✓ Ecologique : Récupération des oxydes de plomb provenant des batteries usées.
- ✓ Economique : Caractérisation physico-chimique de l'oxyde de plomb provenant des batteries usées.

Après avoir récupéré l'oxyde de plomb provenant des batteries usées, nous avons étudié la caractérisation physico-chimique de cet oxyde.

Dans la partie théorique de ce manuscrit, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique, en insistant sur les généralités des accumulateurs au plomb (Partie I).

La Partie II sera consacrée à la discussion sur le plomb et ses oxydes en l'occurrence le Pb_3O_4 (minium) et PbO , PbO_2 et leurs différentes structures.

Dans la partie expérimentale de ce manuscrit, nous aborderons la caractérisation physico-chimique des bioxydes de plomb destinés comme matières premières des accumulateurs au plomb.

A la fin, nous concluons sur l'utilisation de ces bioxydes de plomb restitués à partir des plaques des accumulateurs au plomb usagés.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Partie I : Accumulateur au plomb

I. Origine de l'accumulateur au plomb [1-2]

La batterie électrique, qui nous est désormais si familière, a pourtant subi depuis plus d'un siècle de nombreuses transformations au gré des découvertes scientifiques.

Tout début, en 1799 lorsque Volta empile successivement une lame de zinc, une lame de feutre imbibé d'eau vinaigrée et une lame de cuivre, constituant ainsi la première pile électrique.

Le premier accumulateur électrique est dû aux travaux de Ritter en 1801, qui teste le plomb parmi d'autres systèmes en milieu chlorure.

Il faut ensuite attendre 1854 pour que Sinsteden découvre la capacité de stockage de l'électricité conférée par le système plomb/acide. La batterie qu'il développa avait cependant une énergie spécifique inférieure à 0.1Wh/kg.

Ce sont les recherches de Gaston Planté en 1859 qui aboutirent finalement à la découverte de l'accumulateur au plomb, qui devait être le premier accumulateur industriel. Sa batterie était constituée de deux feuilles de plomb enroulées en spirale, séparées l'une de l'autre par une toile grossière et plongées dans un bac d'une solution d'acide sulfurique. L'accumulateur devait alors être formé, mais le procédé était long et coûteux.

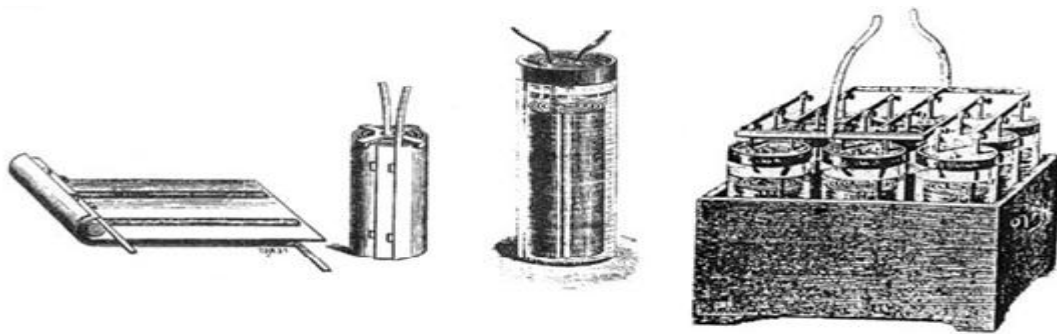


Figure 1 : Première batterie conçue par Gaston Planté.

En 1880, Camille Faure a l'idée d'appliquer directement sur les lames de plomb une pâte à base d'oxydes de plomb, puis de la maintenir en l'enroulant d'un feutre. A titre de comparaison, ce procédé permit de former l'accumulateur en 150 heures, alors que la technique employée par Planté avait demandé deux ans.

D'immenses efforts de recherche furent alors déployés, puisqu'en l'espace de dix ans (1881-1890), rien qu'en Allemagne, pas moins de 151 brevets concernant l'accumulateur au plomb furent déposés.

En 1880, Fabraký et Stenek proposèrent une grille à segments circulaires qui servait de soutien à la matière active. Deux ans plus tard, les propriétés mécaniques de la grille sont encore améliorées par l'emploi d'un alliage plomb-antimoine mis au point par Sellon Tendis que Neving introduisit les alliages plomb-étain en 1890.

Aujourd'hui, plus du tiers de la production mondiale de plomb est utilisé par la fabrication d'accumulateurs (60% à 65% du marché des batteries concernent la vente d'accumulateurs au plomb). Ce qui a fait la force de l'accumulateur au plomb est la disponibilité des matériaux employés, leur coût relativement faible, une bonne recyclabilité et des caractéristiques électrochimiques favorables [3].

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

| Année | Auteurs | Evénement |
|-------|---------------------|--|
| 1799 | Volta | *Créé une pile en mettant un film de saumure (NaCl en solution saturée) entre une rondelle de cuivre et une de zinc. |
| 1801 | Ritter | *Fabrique le premier accumulateur mais se pose le problème des chlorures [4]. |
| 1825 | Kostner | *Etudie le plomb comme matériau possible d'électrode [4]. |
| 1843 | Wheastone | *Dépose du plomb sur du platine [4]. |
| 1854 | Sinsteden | *Découvre le système plomb/acide mais l'énergie spécifique reste faible ($<0,1 \text{ Wh.kg}^{-1}$). |
| 1859 | 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 | Volckmar | *Plaqué 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 [5]. |

| | | |
|------|-------------------------------------|---|
| | | $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 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 [6]. |
| 1954 | Storez | *L'ajout de l'arsenic pour améliorer la résistance à la corrosion de la grille [7]. |
| 1956 | Bode et Voss. | *Nouvelle phase appelée alpha PbO_2 [8]. |
| 1957 | Ruetschi et Cahan. | *Confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO_2 (alpha et bêta) [9]. |
| 1968 | Duisman et Giaque Beck et Wynne. | *Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation [10-11]. |

II. 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 [12].

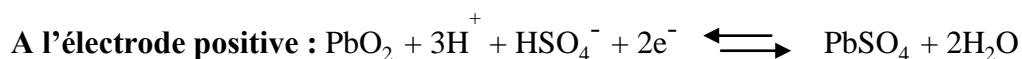
L'électrode positive, qui accepte des électrons durant la décharge, est composée de dioxyde de plomb (PbO_2) déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb.

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 l'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'accumulateur 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 $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$ [13] :



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

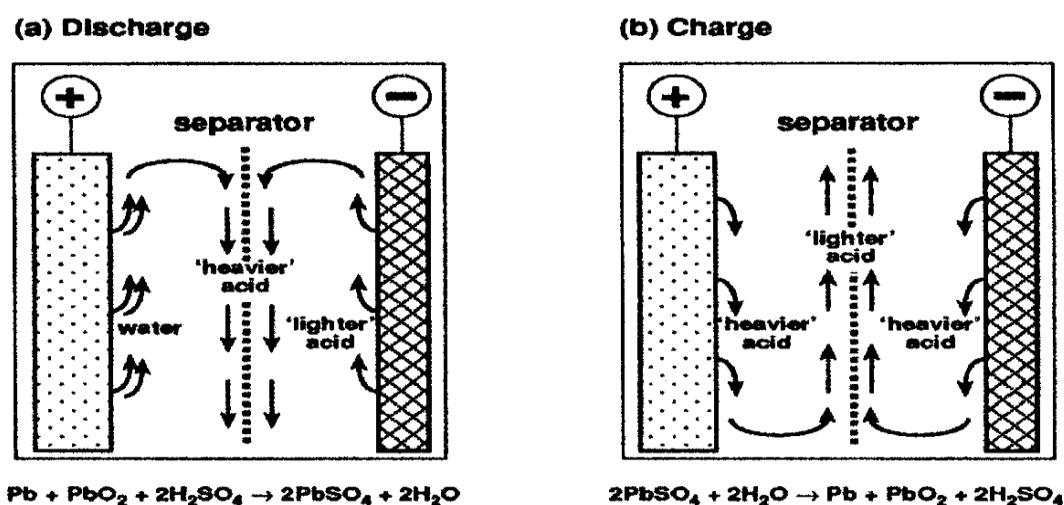
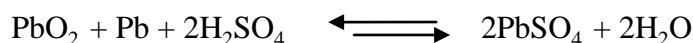


Figure 2 : La représentation schématique des processus de (a) la décharge et (b) la charge.

III. Élément, accumulateur et batterie

Un élément est un couple électrochimique (2 électrodes) plongé dans une solution.

Selon les technologies, ce couple peut être le $\{\text{NiOOH}/\text{Cd}\}$ pour les batteries nickel-cadmium, le $\{\text{Li}/\text{oxyde métallique}\}$ pour les batteries lithium-ion, le $\{\text{PbO}_2/\text{Pb}\}$ pour les batteries au plomb, et présente une force électromotrice différente. Le terme demi-élément désigne une électrode.

Le terme "accumulateur" est employé pour un élément rechargeable, le distinguant ainsi de la pile (élément non rechargeable). Un accumulateur est donc un générateur réversible : il peut stocker (accumuler) de l'énergie, en convertissant l'énergie électrique en forme chimique, puis la restituer à tout moment sur demande.

De tension nominale d'environ 2 Volts, un accumulateur au plomb est rarement utilisé seul : en général, une mise en série et/ou en parallèle est effectuée pour obtenir les tensions et capacités d'utilisation désirées, ce qui constitue une batterie d'accumulateurs. Par exemple, la

batterie de démarrage d'un véhicule thermique est annoncée de "12V" pour signifier qu'elle comprend six accumulateurs. Pour les systèmes de secours, un standard de batterie 48V tend à s'imposer.

IV. Constitution de la batterie au plomb [14-15]

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

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes négatives (1) et positives (2) assemblées en alternance (**Figure 3**). Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de l'élément. Par exemple, l'électrode positive comporte ici quatre plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur micro poreux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3).

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

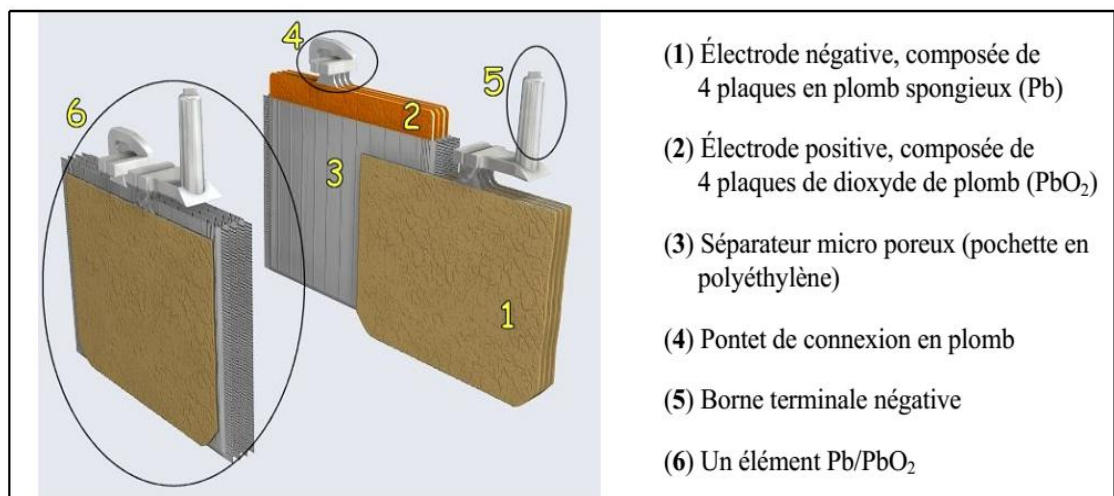


Figure 3 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène, PVC ou ABS) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits (**Figure 4**). Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur [14].

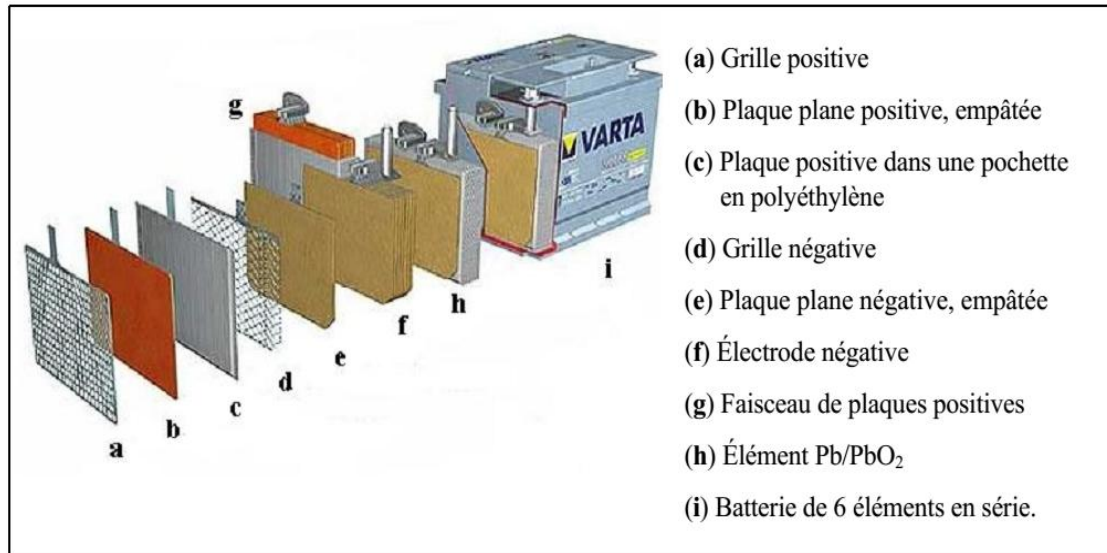


Figure 4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage.

V. Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur

Le processus technologique de fabrication des électrodes de l'accumulateur au plomb comporte plusieurs étapes. Chaque étape nécessite un contrôle judicieux des conditions opératoires pour avoir une électrode de bonne performance. Celles-ci sont illustrées sur la figure 5.

V.1. Préparation de la grille

La grille est l'élément de base de la batterie, elle joue le rôle de support pour la masse active et assure la conduction électrique. Pour sa préparation, on utilise généralement un alliage plomb-antimoine (Pb-Sb) ou plomb-calcium (Pb-Ca).

L'alliage Pb-Sb (3-5% en Sb) a fait l'objet de plusieurs travaux [16-17]. Le but de ces études est d'améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques des grilles. L'inconvénient majeur des batteries utilisant ce type d'alliage est leur autodécharge essentiellement due à la faible surtension d'hydrogène sur l'antimoine. L'une des solutions préconisées est l'ajout de sélénium ou le remplacement total de l'antimoine par le calcium. La préparation d'un tel alliage nécessite des conditions opératoires très délicates (atmosphère contrôlée). Pour des raisons économiques et techniques, les grilles à base d'antimoine sont les plus utilisées dans l'industrie des accumulateurs au plomb.

V.2. Préparation de l'oxyde

L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par pulvérisation du plomb fondu, ou par la méthode dite «Ball-milling» qui consiste en une friction à l'air des billes de plomb

métallique qui s'oxyde en PbO. On obtient généralement un mélange de 75% d'oxyde et 25% de plomb métallique. Cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C.

V.3. Préparation de la pâte

La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée, une solution d'acide sulfurique de densité 1,40g/cm³ est ensuite ajoutée progressivement au cours de la réaction. Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄, 3PbO.PbSO₄.H₂O [17-18]. Les différents auteurs ayant traité ce sujet ont montré que la composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température.

Pour améliorer les performances mécaniques et électriques de la plaque plusieurs additifs sont ajoutés à la pâte dans des proportions allant de 0,3 à 0,5%. Les plus utilisés sont :

1. Les additifs organiques tels que la lignine et ses dérivées.
2. Les additifs inorganiques (principalement le BaSO₄).
3. La suie de carbone.
4. Le Dynel flock.

Les trois premiers additifs cités sont ajoutés uniquement à la plaque négative. Ils jouent le rôle d'extenseurs pour vaincre les variations de volume des plaques au cours des cycles charge-décharge. Par contre le Dynel flock dont le rôle est purement mécanique est ajouté à la plaque positive et la plaque négative.

V.4. Mûrissage des plaques

Après l'opération d'empattage, les plaques subissent un mûrissage. Le mûrissage est un procédé industriel qui se fait en deux étapes successives :

Cette étape consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24h suivie d'un séchage pendant une autre période de 24h.

Le rôle de cette opération est :

- d'oxyder le reste de Pb en PbO rendre la masse plus consistante, oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde.
- réduire la teneur en plomb métallique.

- augmenter la porosité pour faciliter la diffusion de l'acide dans la plaque.

La qualité et la quantité des sulfates présents dans la pâte dépendent du mode de curing.

Certains auteurs [15-19] ont montré qu'à une température de curing supérieure à 70°C et en présence d'humidité, le sulfate tétra basique prédomine. En utilisant trois types de curing différents, Sahari et Zerroual [20] ont montré que la porosité et la capacité de décharge de la plaque positive dépendent beaucoup du mode de curing utilisé.

V.5. Formation des plaques

Après mûrissage, les plaques sont formées dans l'acide sulfurique de densité 1,05 avec un programme propre à chaque type de plaque. Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées. Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb.

La durée de vie de l'accumulateur au plomb est essentiellement liée à la qualité de la plaque positive dont la capacité électrique diminue graduellement au cours des cycles charge-décharge. Cette diminution de la capacité est en général due aux phénomènes suivants [21] :

- ❖ Désintégration de la masse de PbO_2 résultant de la corrosion de la grille.
- ❖ Diminution de la surface active due au changement morphologique au cours du cycle charge-décharge.
- ❖ conversion de la masse en espèces électro chimiquement inactives.
- ❖ isolation électrique de certaines parties de la masse par détérioration de la grille.
- ❖ et formation d'une couche passivant de PbSO_4 non-conductrice électronique à l'interface grille/masse.

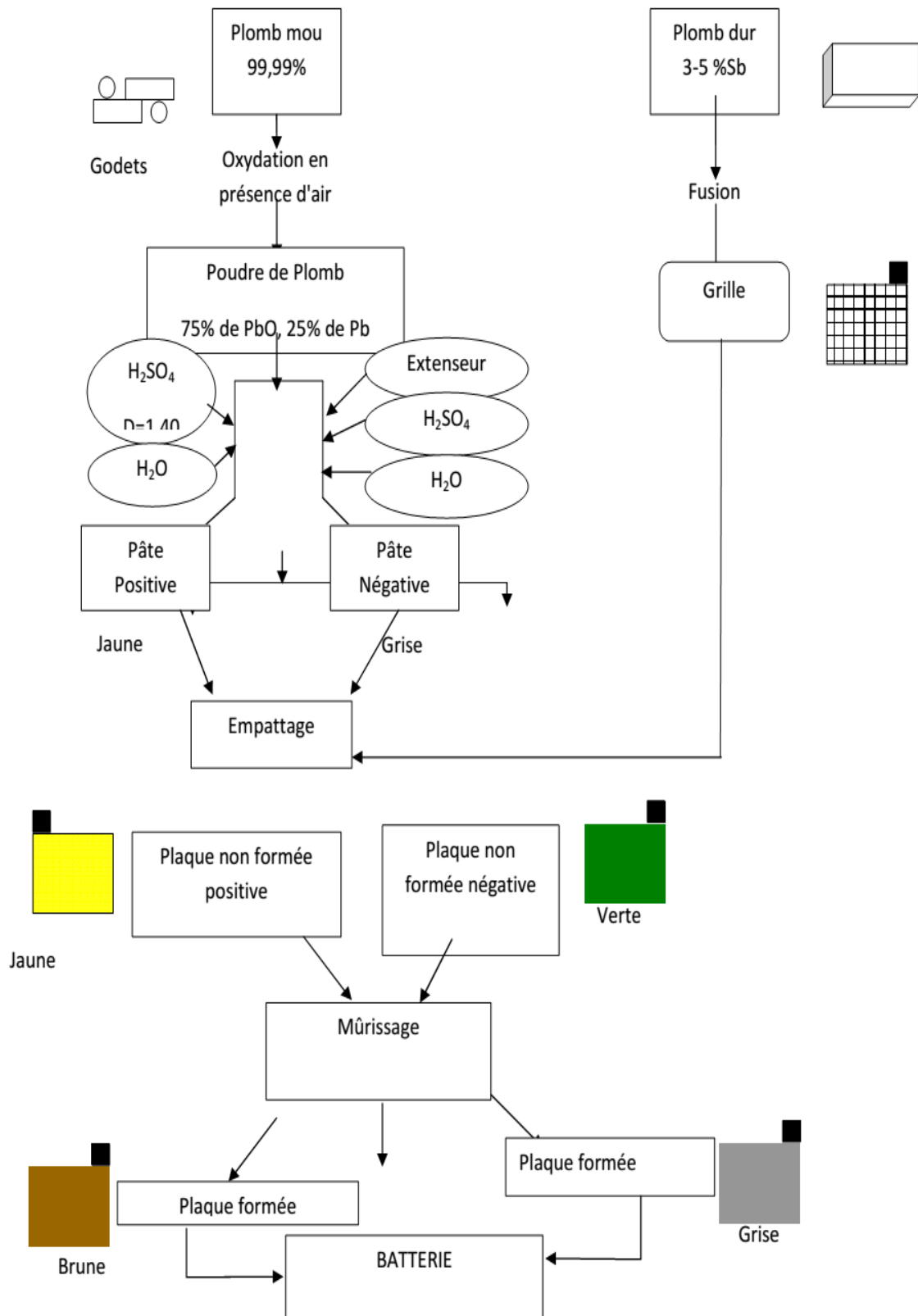


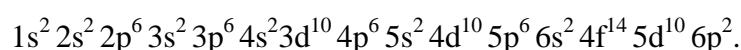
Figure 5 : Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie.

Partie II : Généralités sur le plomb et ses oxydes

II. Le plomb et ses oxydes

II.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 et de masse atomique de 207,19g/mol. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante :



Le plomb est le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre, les minéraux les plus importantes sont l'Angélisite ($PbSO_4$), la Cérusite ($PbCO_3$), la Cotonite ($PbCl_2$), la Crocoite ($PbCrO_4$), la Galène (PbS), la Litharge (PbO), le Minium (Pb_3O_4), la Penfield $\{PbCl_2(OH)\}$, Pyromorfite $\{Pb_5(PO_4)_3Cl\}$, la Raspite ($PbWO_4$), la Vanadinite $\{Pb_5(VO_4)_3Cl\}$ [22].

II.2. 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.

Internationale, on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [23]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5°C.

Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [24].

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 6 et 7** :

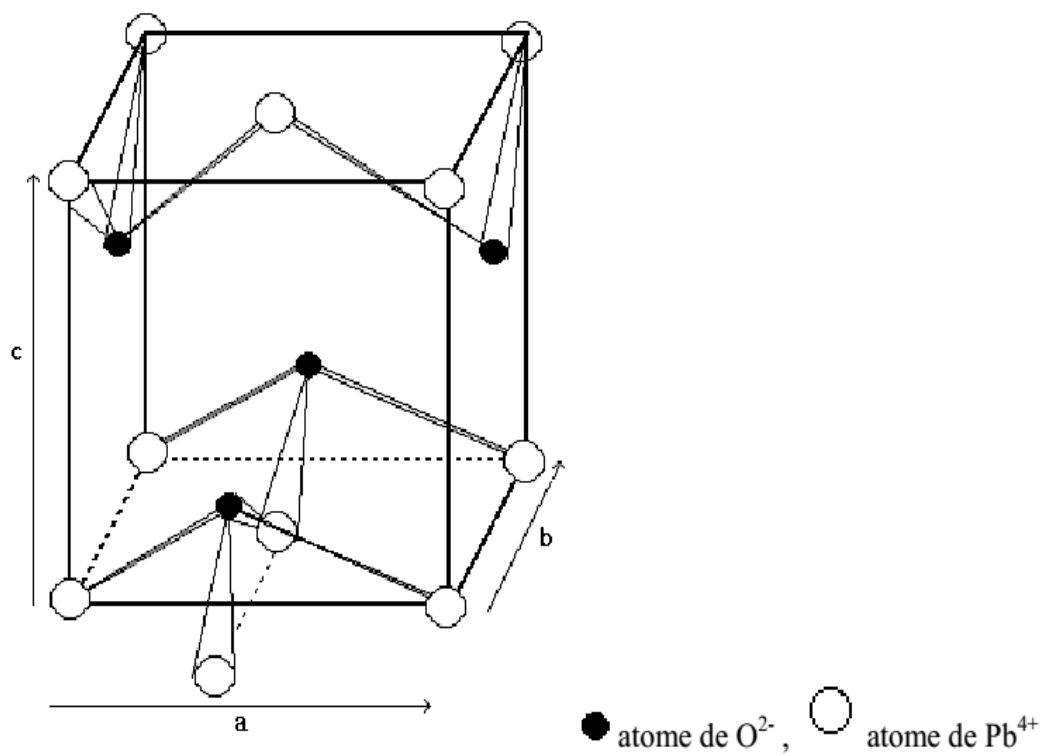


Figure 6 : Structure de α -PbO. Ref. [25-26].

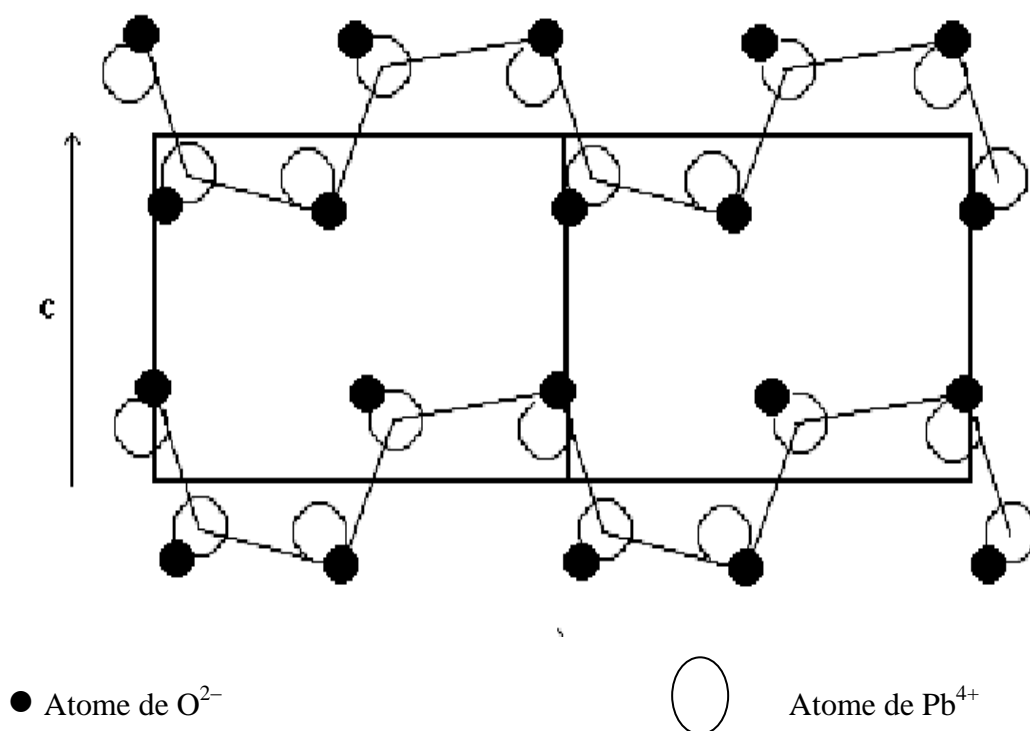


Figure 7 : Structure de β -PbO. Ref. [25-26].

Notons que les deux oxydes α et β -PbO sont instables et réagissent en solution selon :



II.3. Le bioxyde de plomb

Le bioxyde de plomb (PbO_2) constitue le produit de base des plaques positives de l'accumulateur au plomb [18] comme matériaux d'électrodes inerte dans plusieurs processus anodique ou il trouve beaucoup d'applications.

Il existe sous deux formes polymorphes :

- Une variété quadratique, appelée β - PbO_2
- Une variété orthorhombique, appelée α - PbO_2

Les structures ont été déterminées généralement par diffraction des rayons X [27-28] ou diffraction des neutrons [29-30]. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α / β - PbO_2 existant dans cette plaque. Ce pendant il est à noter que α - PbO_2 est un bon conducteur électronique que β - PbO_2 , par contre, β - PbO_2 a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à α - PbO_2 . La durée de vie de l'accumulateur dépend des évolutions des électrodes positives et négatives plus essentiellement de l'électrode positive dans la capacité diminue au cours des cycles charge-décharge, cette diminution de capacité est liée :

-Aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.

-A l'isolation (diverses qui se produisent au sein) électrique par formation d'une couche de PbO_4 non conductrice électronique à l'interfaces masse l'électrode.

-Au mauvais contact entre les particules de masse active provoquée par la formation progressive de cette pate non conductrice.

II.3.1. Structure de α - PbO_2

La forme α - PbO_2 a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [32] puis identifiée par Zaslavskii et al. [32] dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb.

La variété α - PbO_2 cristallisé dans un réseau orthophonique constitué de quatre groupements PbO_2 par maille.

Weiss [33] a établie partiellement la structure de cette phase en attribuant au trois paramètres **a**, **b** et **c** définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

$$\mathbf{a} = 4.9777 \pm 0.004\text{\AA}, \mathbf{b} = 5.949 \pm 0.006\text{\AA}, \mathbf{c} = 5.444 \pm 0.004\text{\AA}.$$

Chaque ion Pb^{+4} est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O^{2-} . Les six distances, Pb-O est comprises entre 2.15 et 2.18Å chaque oxygène est au sommet d'une pyramide triangulaire dont les trois autres sommets sont les trois atomes du plomb [29], Elle présente un arrangement d'octaèdres en <<zigzag>>. Voir **figure 8**.

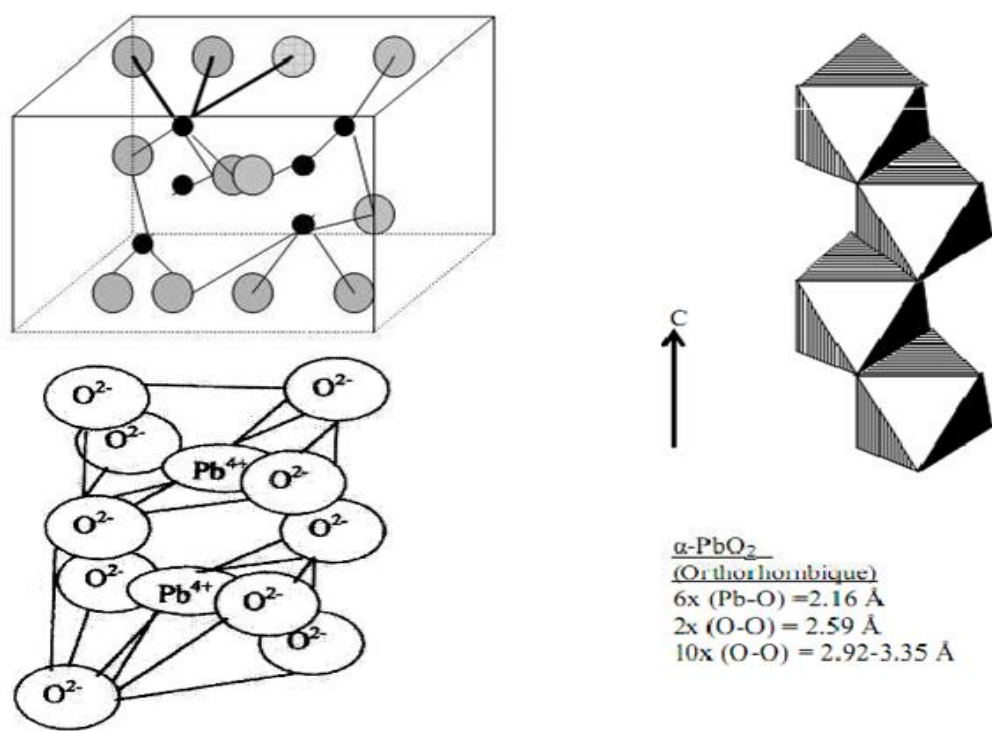


Figure 8 : Schéma représentatif de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$.

Le premier mécanisme d'après Pavlov [34-35] montre que $\alpha\text{-PbO}_2$ est obtenu par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Le deuxième mécanisme d'après Pierson et Zerroual et Guitton [36-11] $\alpha\text{-PbO}_2$ est le résultat d'une réaction électrochimique du Plomb (II), cette réaction a lieu à l'intérieur des pores dans les zones basiques.

II.3.2. 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 9**). Elle présente un arrangement linéaire

d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [37] 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^{4+} est au centre d'un octaèdre presque régulier formé de six ions O^{2-} . Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.16\AA.

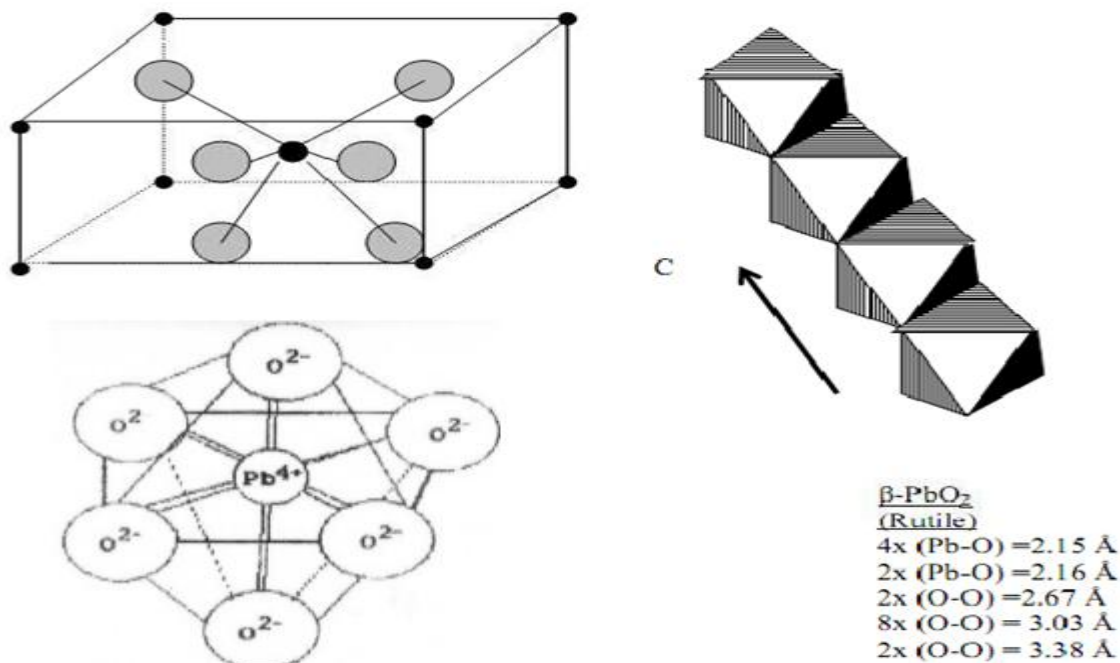


Figure 9 : Schéma représentatif de la structure de $\beta\text{-PbO}_2$.

II.4. Les métas plombâtes (Pb_2O_3)

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

II.5. L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4)

Il est commercialisé sous le nom de minium en Europe. C'est un dérivé du plomb par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion.

Certains auteurs [26] le considèrent comme un oxyde mixte de formule $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$. Il est obtenu par oxydation du plomb a l'air libre des 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 dis mute pour donner du bioxyde de plomb et un sel de plomb divalent selon :



D'après L. Seigneurin et J. Brenet [38] le minium réagit avec l'acide nitrique pour donner un mélange des deux variétés α et β - PbO_2 . Leur proportion est liée à la concentration en acide.



Structure du minium [25]

La **Figure 10** représente la projection de la structure du minium parallèlement à l'axe C.

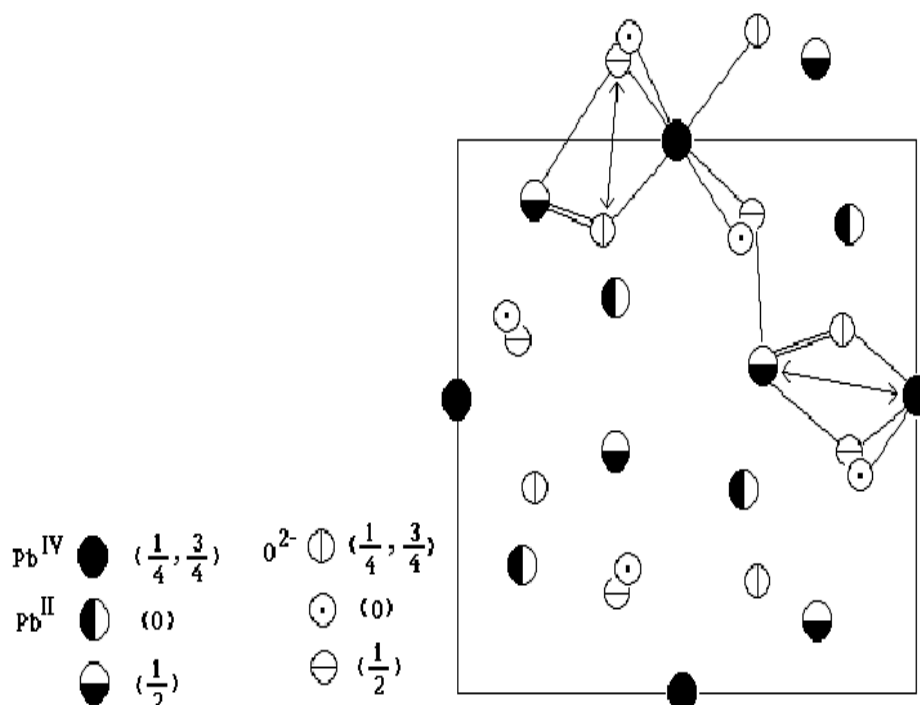


Figure 10 : Structure de Pb_3O_4 [25-26].

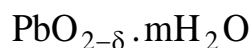
Les ions Pb^{IV} sont au centre des octaèdres presque réguliers formés de six ions O^{2-} . Ces octaèdres ont en commun des arêtes opposées et forment des chaînes parallèles à l'axe C. La cohésion entre ces chaînes est maintenue à l'aide des ions Pb^{II} qui sont liés à quatre ions O^{2-} .

III. Caractérisations physico-chimiques de PbO_2

III.1. Formule chimique

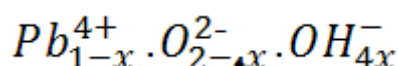
Une distinction a été faite entre les différentes formes des espèces protonées dans PbO_2 (molécules d'eau ou espèces hydroxyle OH) ce qui a conduit un certain nombre d'auteurs à

énoncer différents formalismes. L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO_2 a été proposée par plusieurs auteurs [39] pour qui la déficience en oxygène est compensée par des molécules d'eau et la conductivité électrique de PbO_2 est associée à l'excès de plomb présent dans la structure selon :



Certains auteurs [40-41] 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 O^{2-} .

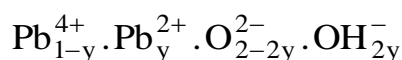
Rüetschi [42] a trouvé que les rayons ioniques des ions O^{2-} et OH^- sont très similaires ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ et $r_{\text{OH}^-} = 1.37$) ce qui permet la substitution des O^{2-} par OH^- sans qu'il y ait des changements notables dans les paramètres de maille et donc pas de déformation du réseau. Il proposa la formule chimique suivante :



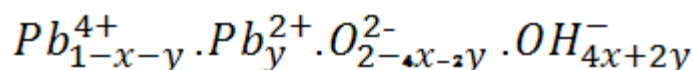
Ceci signifie qu'une lacune de plomb est compensée par quatre protons présents sous forme de groupement hydroxyle comme le montre la **Figure 11**.

Ce modèle de lacunes de plomb montre la présence et la teneur en hydrogène dans PbO_2 mais la validité de cet écart de stœchiométrie restait en doute. La détermination des teneurs en ions Pb^{4+} par titrage iodométrique et du plomb total par analyse thermogravimétrique a montré qu'il existe une corrélation entre la teneur d'hydrogène dans PbO_2 (mesurée par transmission de neutron) et la différence entre le Pb total et Pb^{4+} .

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+} [25] conduisant ainsi à la formule chimique suivante :



Tenant compte de ses considérations, Rüetschi [42-43] proposa un nouveau modèle de lacune de plomb (voir **Figure 12**) tout 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+} .

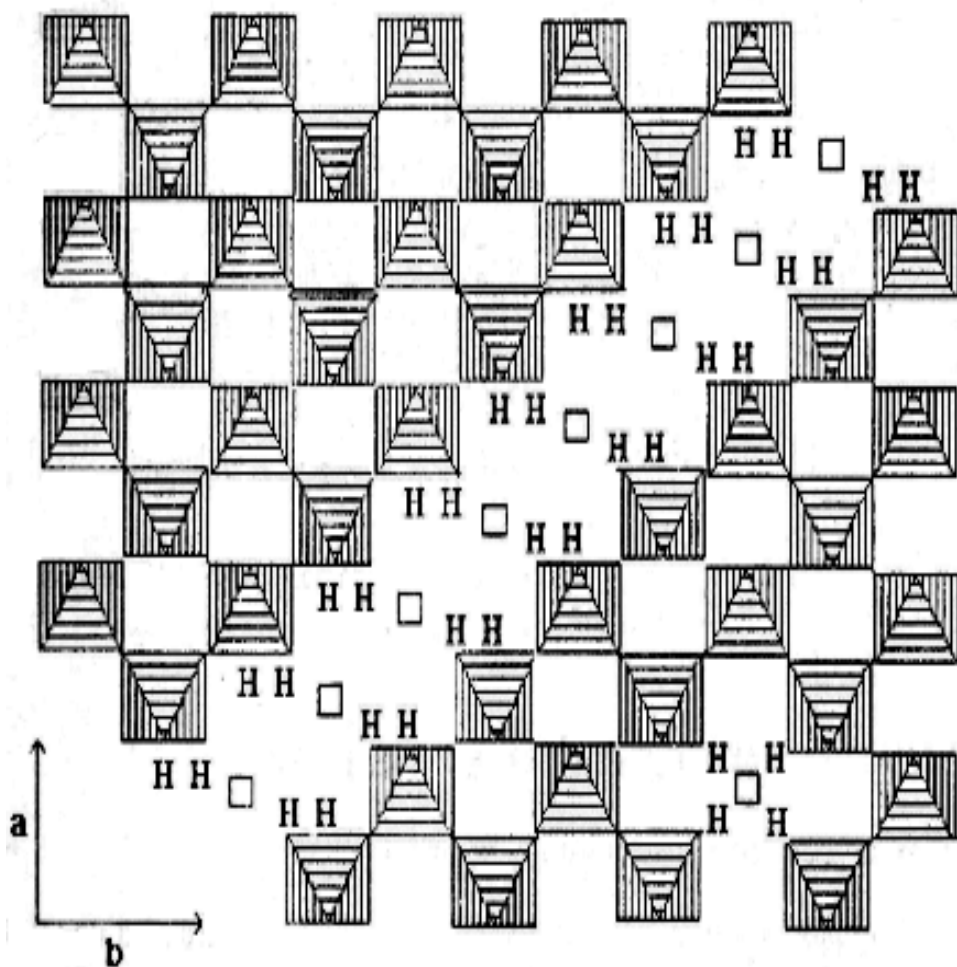


Figure 11 : Schéma de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb [43].

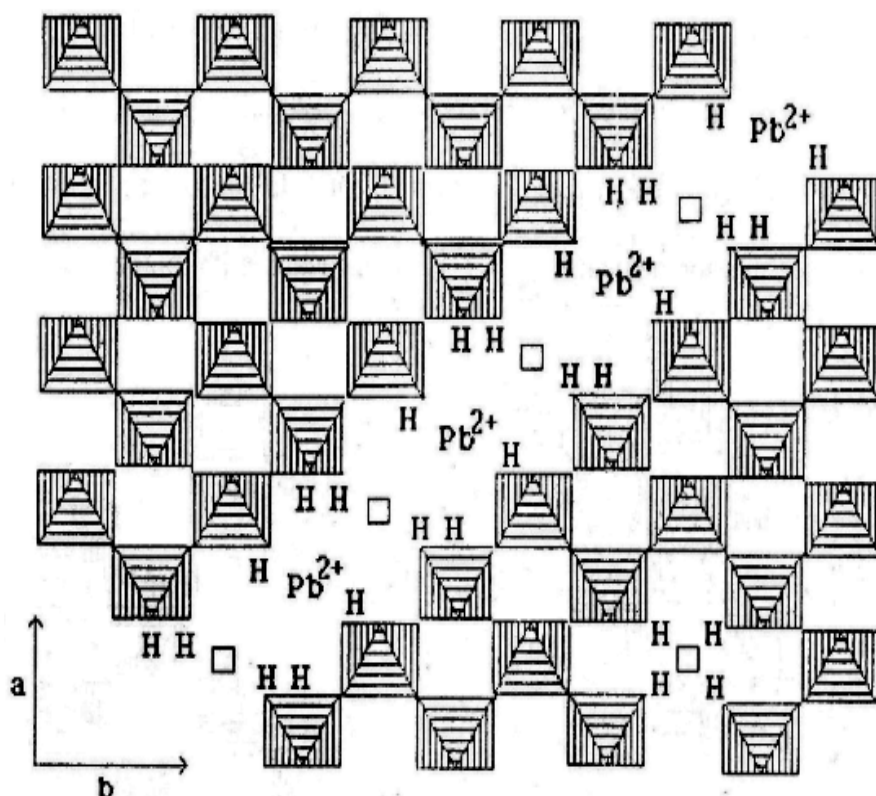


Figure 12 : Schéma de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb [43].

III.2. Les oxydes intermédiaires : PbO_x

❖ Obtention des oxydes intermédiaires [25]

Au début de ce siècle plusieurs chercheurs [44-46] ont signalés 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 $\text{PbO}_{1.50} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 [47] 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 du PbO .

Les **Figure 13** et **14** 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 du 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 :

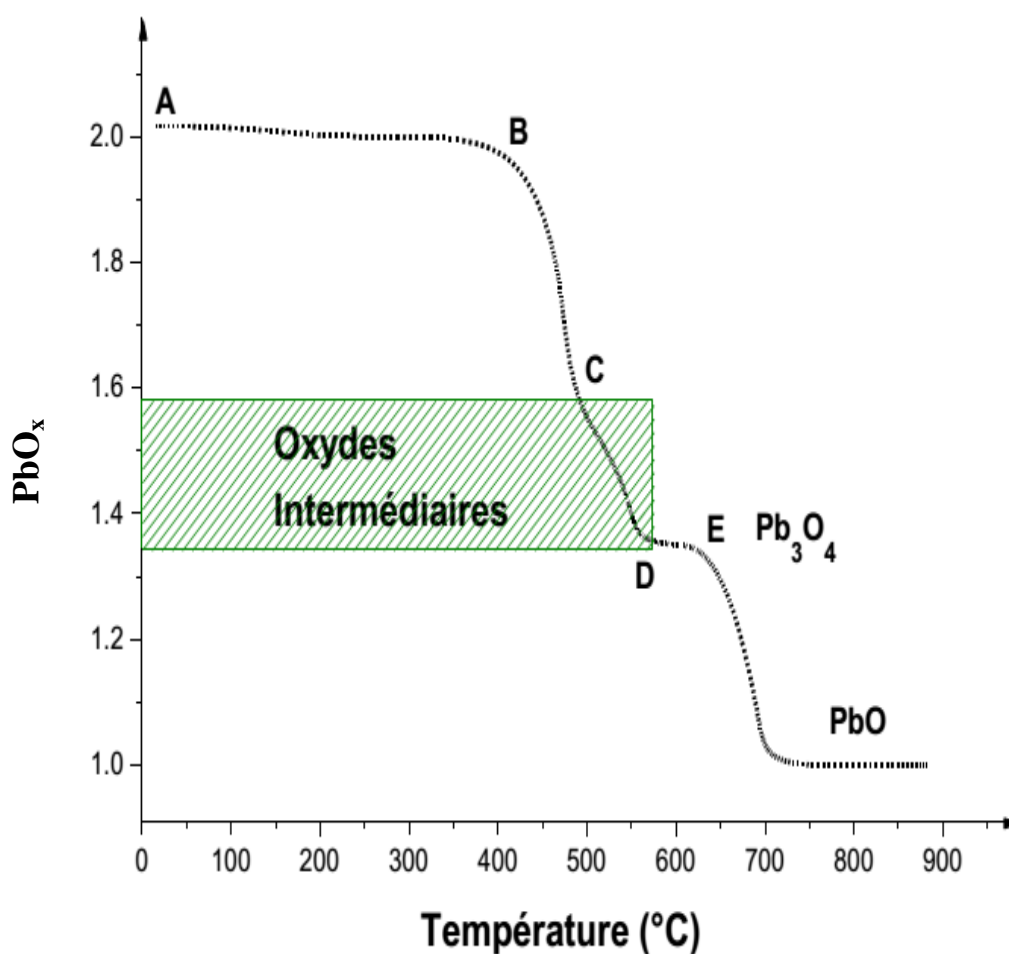
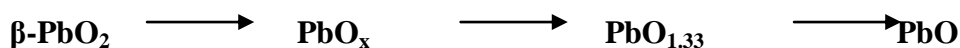


Figure 13 : Thermogramme de $\beta\text{-PbO}_2$ [48].

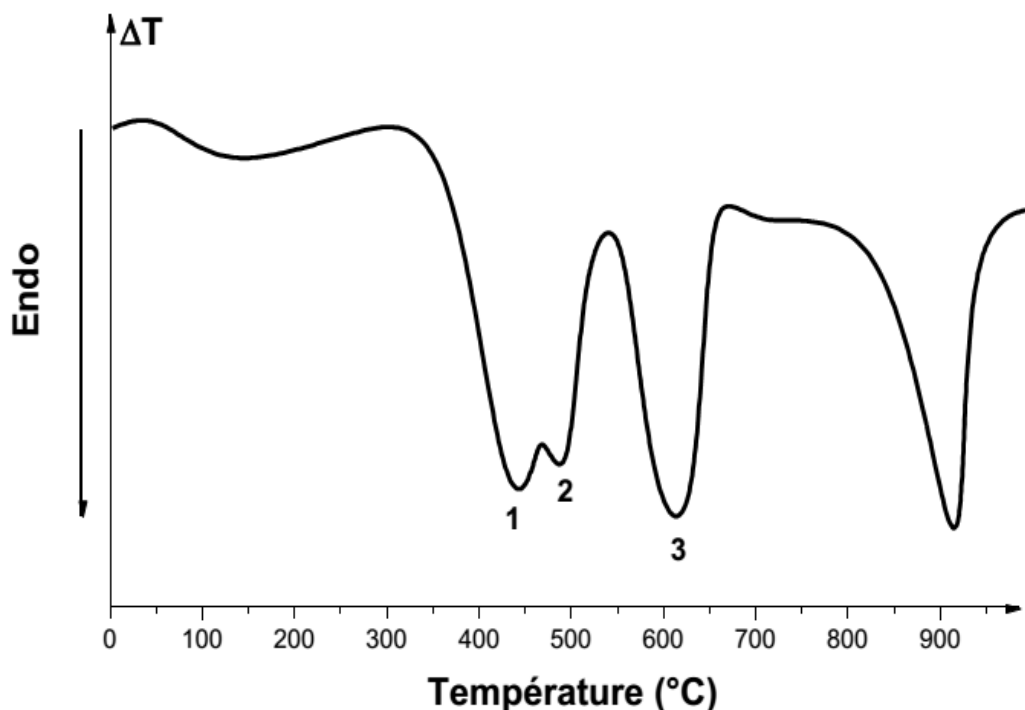


Figure 14 : Analyse thermique différentielle β -PbO₂ [48].

On remarque que les deux premières transitions se produisent dans un intervalle étroit de température, les oxydes intermédiaires étant aisément transformés en Pb₃O₄.

IV. Les sulfates de plomb

IV.1. Le sulfate tribasique de plomb (3BS)

La structure cristalline du sulfate tribasique de plomb (3Pb.PbSO₄.H₂O) noté 3BS a été déterminée par combinaison de la diffraction des rayons-X et la diffraction Neutronique [12-49]. Les paramètres de la maille sont :

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

La préparation des sulfates basique de plomb(II) a fait l'objet de plusieurs études, ces sulfates présentent des caractéristiques différentes dépendant de la température, de la variété de PbO utilisé et du pH de milieu.

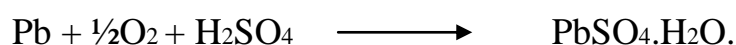
Une étude cristallographique par diffraction R-X faite par L.Zerroualet *al.* [50] sur les pâtes d'oxydes et sulfates basiques de plomb préparées à 35°C par acidification de PbO par une solution de H₂SO₄ a montré la présence de :

- a- Cristaux de sulfates de plomb tribasique hydraté 3PbO.PbSO₄.H₂O.
- b- Cristaux de sulfates de plomb monobasique PbO.PbSO₄.

c- Deux variétés d'oxydes de plomb α et β PbO.

Il a été montré par de nombreux travaux [51-52-53], que la poudre de plomb industrielle est une phase homogène de particules de plomb partiellement oxydées en surface, et que le $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est le produit de base dans la masse positive non formée. C'est de ce composé que vont dépendre le rapport α / β PbO₂ dans la plaque positive, la capacité et la durée de vie de l'électrode positive.

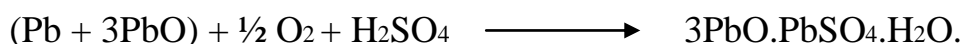
Le processus d'obtention de ce composé a lieu en deux étapes successives durant la première étape le plomb libre contenu initialement dans la poudre de plomb réagit avec l'acide sulfurique dans une pâte à caractère basique selon l'équilibre suivant :



Au cours de la deuxième étape le sulfate tribasique de plomb hydraté se forme par suite d'une réaction acido-basique selon l'équilibre suivant :



Le sulfate tribasique de plomb hydraté est donc formé dans les zones basiques de la pâte selon l'équilibre suivant :



IV.2. Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS)

En industrie le sulfate tétrabasique de plomb ou $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ noté 4BS est obtenu à des températures supérieures à 80°C. 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 par la batterie et donner une durée de décharge importante [53-54-55-56-57].

Comme la taille des cristaux de 4BS est grande, ceci nécessite un temps de formation plus grand par rapport au 3BS, plusieurs auteurs [58-59-60-61] ont pensé à l'immersion prolongée de 4BS dans l'acide sulfurique afin de permettre la sulfatation des cristaux de 4BS. Récemment Pavlov et Ruevski [62] ont découvert une nouvelle technologie de production de sulfate tétrabasique de plomb (4BS) appelé technologie de semi suspension, cette méthode consiste à mélanger à une température supérieure à 95°C, l'acide sulfurique, l'eau et le PbO dans un système fermé. Ils ont obtenu des cristaux de 4BS de taille allant de 20 à 25 μm . Selon M. Gruz- Yustaet *al.* [63] le sulfate tétrabasique de plomb ($4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) peut-être préparé à

partir d'une suspension aqueuse d'oxyde de plomb en employant une méthode hydrothermique simple. Ils ont préparé des petites particules de 4BS de taille uniforme.

Chapitre II :

Etude expérimentale

Chapitre II :

Techniques expérimentale et caractérisations

physico-chimique

Dans ce chapitre on décrit les conditions et les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des échantillons, (Notre étude porte essentiellement sur une plaque usagée d'une batterie déjà utilisée).

Les masses ont été détachées des grilles lavées à l'eau distillée puis finement broyées, tamisées et en suite séchées à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

I. Méthodes d'analyse chimique

I.1. Détermination du pourcentage du PbO_2 dans les plaques positives usagées

• Réactifs :

- 1- Oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).
- 2- Acide perchlorique (HClO_4) 70-72%.
- 3- Permanganate de potassium (KMnO_4) 0,1N.

• Mode opératoire :

-Peser 0.4g de masse positive usagée et finement pulvérisée et mettre dans un erlemmeyer de 500ml.

-Ajouter 0.268g d'oxalate de sodium.

-Ajouter 10ml d' HClO_4 concentré (60%) et 20ml de d'eau distillée.

-Chauffer doucement jusqu'à dissolution complète de PbO_2 (Ne pas laisser bouillir car il y'aura décomposition de l'acide oxalique).

-Ajoute au mélange 40ml de l'eau distillé puits on réchauffe à nouveau, dans cette solution encore chaude.

-Titrer par une solution de permanganate de potassium à N/10 jusqu'au virage de la couleur rose, on note le volume V.

Le pourcentage de PbO_2 est calculé selon la formule suivante :

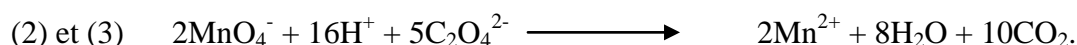
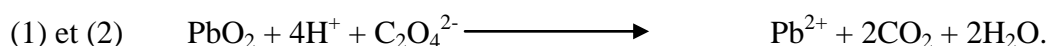
$$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{ml KMnO}_4 \text{ 0, 1N} = 11,96\text{mg PbO}_2 = 0,01196\text{g PbO}_2. \\ 0.4 \text{ est la masse de l'échantillon de PbO}_2 \text{ en gr.} \end{array} \right.$$

$$\% \text{PbO}_2 = \frac{(40 - V_{\text{KMnO}_4}) \cdot 1,196}{0,4}$$

Les réactions qui se déroulent sont illustrées comme suit :



Les réactions bilan sont :



I.2. Détermination de la teneur des Pb^{4+} , Pb^{2+} et Pb_{total} dans PbO_2

I.2.1. Détermination du Pb^{4+} dans PbO_2 par analyse chimique

La teneur en Pb^{4+} est déterminée par titrage KMnO_4 . 0.4g de masse positive usagée est mélangé avec 0.268g de Oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) et ajouter 20ml d'eau et bien mélangé en suite ajouter 10ml d'acide perchlorique et chauffer. Quand toute la masse noire est disparue, ajouter 40ml d'eau et agitation pendant 10 minutes après en titre la solution jusqu'à la couleur rose.

I.2.2. Détermination du Pb^{2+} et Pb_{total} dans PbO_2 par analyse thermique

I.2.2.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les effets thermiques de cette réaction liés aux variations d'enthalpie correspondant à des phénomènes physiques ou chimiques. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés.

Les techniques thermogravimétriques sont utilisées par Liptay [64] et Mawston [65] pour caractériser et suivre l'évolution des masses actives de l'accumulateur au plomb. Corino *et al.* [66] ont utilisé ces techniques pour la détermination du pourcentage de Pb libre présent dans la masse positive.

Nous avons utilisé un appareil type Mettler Toledo : DSC 822e et ATG/ SDTA85 1e 2960, cet instrument consiste à placer dans un creuset en platine une masse de l'échantillon à analyser. Un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier sur une microbalance, elle-même introduite dans un four.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une balance thermique de type SETARAM model RT 3000. L'analyse thermique différentielle a été suivie sur un analyseur de type SETARAM model PRT 540. Les analyses sont effectuées dans des plages de températures allant de l'ambiante à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/minute.

I.2.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les phénomènes exothermique et endothermique qui ont lieu au cours de la réaction. Elle consiste à déterminer avec une approche plus ou moins précise les températures de départ de l'eau de surface et de l'eau de structure, ainsi que les températures de transition des différents oxydes intermédiaires.

II. Méthodes d'analyse physique

II.1. Diffraction des Rayons-X

II.1.1. Principe

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde (0.01 et 5nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons-X sont utilisés dans divers domaines. Ils sont utilisés plus particulièrement dans le domaine de la détermination des structures cristallines. 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 [67].

L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, la valeur de cette énergie est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{(h.C)}{\lambda}$$

h: la constante de Planck.

C: la vitesse de la lumière.

λ : la longueur d'onde des rayons-X.

II.1.2. Loi de Bragg

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

$$\delta = n \times \lambda$$

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

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

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

$$\text{Or on a : } \delta = n \times \lambda, \text{ d'où : } n \times \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

h,k,l : Indices de Miller.

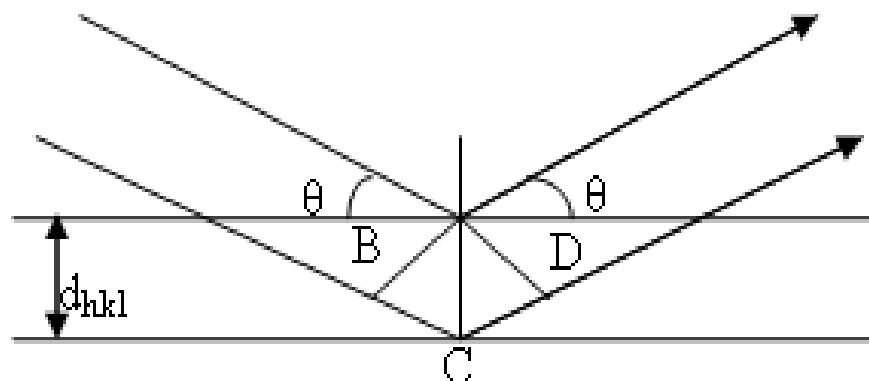


Figure15 : Principe d'établissement de la loi de Bragg.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode Debye-Sherrer [68]. Nous avons utilisé un Générateur Philips type PW 1730/10 et une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) avec sélection de la raie $K\alpha$.

Chapitre III :

Resultats et discussions

Chapitre III :

Résultats et discussions

I. Objectif

Le but de ce travail est de comparer les performances électrochimiques du PbO_2 issus de la plaque positive d'un accumulateur au plomb usé. Ce PbO_2 est lavé, puis soumis à un traitement chimique pour le revaloriser.

Pour valoriser l'activité de la nouvelle masse active de l'accumulateur au plomb, nous avons procédé aux analyses chimiques et aux caractérisations physico-chimiques.

II. Préparation des échantillons

Notre travail consiste à extraire le PbO_2 de la plaque positive d'une batterie usagée lavée à grande eau puis séchées à 105°C pendant 24h. Après broyage et tamisage du PbO_2 , on extrait la poudre de PbO_2 . La poudre de PbO_2 récupérée est lavée avec une solution bouillante saturée d'acétate d'ammonium pour éliminer éventuellement les sulfates de plomb non formés, puis séchée à l'air libre pendant une nuit. Le matériau est d'abord broyé puis tamisé à l'aide d'un tamis de 50 microns.

La poudre obtenue a servi pour la préparation des échantillons de deux manières à savoir :

1)- Les échantillons obtenus à partir de la poudre du PbO_2 avant lavage (poudre de PbO_2 contenant les sulfates). Echantillon A (Plaque neuve).

2)- Les échantillons obtenus à partir de la poudre du PbO_2 lavée à l'acétate d'ammonium puis à l'eau distillée (Poudre du PbO_2 pur). Echantillon B (Plaque usagée).

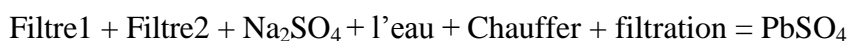
3)- Pour éliminer les sulfates, nous avons procédé à une filtration à vide. On ajoute quelques gouttes d'hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_2.\text{H}_2\text{O}$) avec une solution d'acide acétique 12% jusqu'à une dissolution totale.

Afin de précipiter les Pb^{2+} dissout dans la solution, on a ajouté une solution molaire de Sulfates de Sodium (Na_2SO_4). Le précipité obtenu est PbSO_4 que nous allons analyser (partie analyse).

Pour préparer la pâte, on attaque 10g de poudre de plaque positive usagée sont broyés, par acétate d'ammonium après lavage et séchage pendant une nuit, jusqu'à enlever tous les

sulfates puis on filtre à travers un creuset en porcelaine de porosité pesé au préalable. (Filtre1)

Après ajout de quelques gouttes d'hydrazine ($\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + 400ml CH_3COOH (12%) jusqu'à dissolution totale, le mélange est porté à ébullition. puis on filtre à travers un creuset en porcelaine de porosité pesé au préalable. (Filtre2)



III. Méthodes d'analyse Chimique et thermiques

III.1. Détermination du Pb^{4+} dans PbO_2 par analyse chimique

Pour bien illustrer le rôle des OH^- dans le mécanisme de réduction, nous avons effectué des analyses pour la détermination des teneurs en ions Pb^{4+} par titrage iodométrique et du plomb total par analyse thermogravimétrique car il existe une corrélation entre la teneur d'hydrogène dans PbO_2 (mesurée par transmission de neutron) et la différence entre le Pb_{total} et Pb^{4+} . 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+} [68-69].

La teneur en Pb^{4+} est déterminée par titrage en retour de l'iode par le thiosulfate de sodium. Une masse de chaque échantillon est mélangée avec les réactifs suivants : 1,2g de KI, 30g d'acétate de sodium et 50ml d'acide acétique à 20%. Après agitation jusqu'à dissolution complète des grains, on ajoute 2 à 3ml d'Amidon et on titre la solution jusqu'à sa décoloration.

La teneur en Pb^{4+} est calculée par la formule suivante :

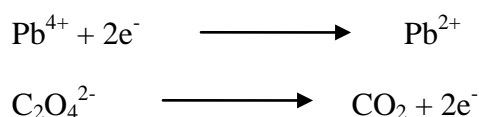
$$\% \text{PbO}_2 = \frac{V_t \cdot f_t \cdot 100}{E}$$

Où V_t est le volume du thiosulfate de sodium (0,1N).

f_t est l'équivalent gramme (11,96mg de PbO_2).

E est la masse de l'échantillon de PbO_2 .

D'après l'analyse le pourcentage de PbO_2 est :



$$\% \text{PbO}_2 = \frac{(40 - V_{\text{KMnO}_4}) \cdot 1,196}{0,4}$$

Volume de KMnO_4 : V_{KMnO_4} (Echantillon A) = 11.4ml, V_{KMnO_4} (Echantillon B) = 9ml.

$$\Rightarrow \% \text{PbO}_2 = (40 - 11.4) \times 1.196 / 0.4 = 85.51\%$$

Les résultats sont illustrés dans le **tableau 2** suivant :

Tableau 2 : Pourcentage de Pb^{4+} dans PbO_2 par analyse chimique.

| | Pb^{4+} |
|---------------|------------------|
| Echantillon A | 85.51% |
| Echantillon B | 92.69% |

On remarque que la présence des Pb^{4+} est nettement supérieure dans l'échantillon B. Ceci montre l'importance de l'oxydation par l'intermédiaire d'hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) avec la solution d'acide acétique 12%.

III.2. Détermination du Pb_{total} dans PbO_2 par analyse thermogravimétrique

Nous avons déterminé la teneur en Pb_{total} dans les différents oxydes en adoptant la méthode déduite des analyses thermogravimétriques.

III.2.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une balance thermique de type SETARAM model RT 3000 avec une table traçante Servotrace. L'analyse thermique différentielle a été suivie sur un analyseur de type SETARAM model PRT 540 avec des nacelles à base d'alumine et un thermocouple Pt-10% Rh. Les analyses sont effectuées dans des plages de températures allant de l'ambiante à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/minute.

III.2.1.1. Résultats expérimentaux

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique sont représentées sur la **figure 16** pour l'échantillon A et **17** pour l'échantillon B. L'examen des courbes montre pour les deux variétés de PbO_2 (échantillon A et B) trois zones de température distinctes. Entre 20°C et 230°C une diminution de poids correspondant au départ de l'eau. Entre 230°C et 450°C une diminution de poids plus importante que la première et qui correspond à des pertes d'oxygène donnant lieu à l'apparition successives d'oxydes intermédiaires. La décomposition de ces oxydes conduit à l'apparition de Pb_3O_4 (palier à 450°C pour l'échantillon B et à 480°C pour

l'échantillon A). La décomposition du minium conduit à la formation de PbO. Entre la première et la deuxième transition, il y a formation des oxydes intermédiaires PbO_x ($1 < x \leq 2$).

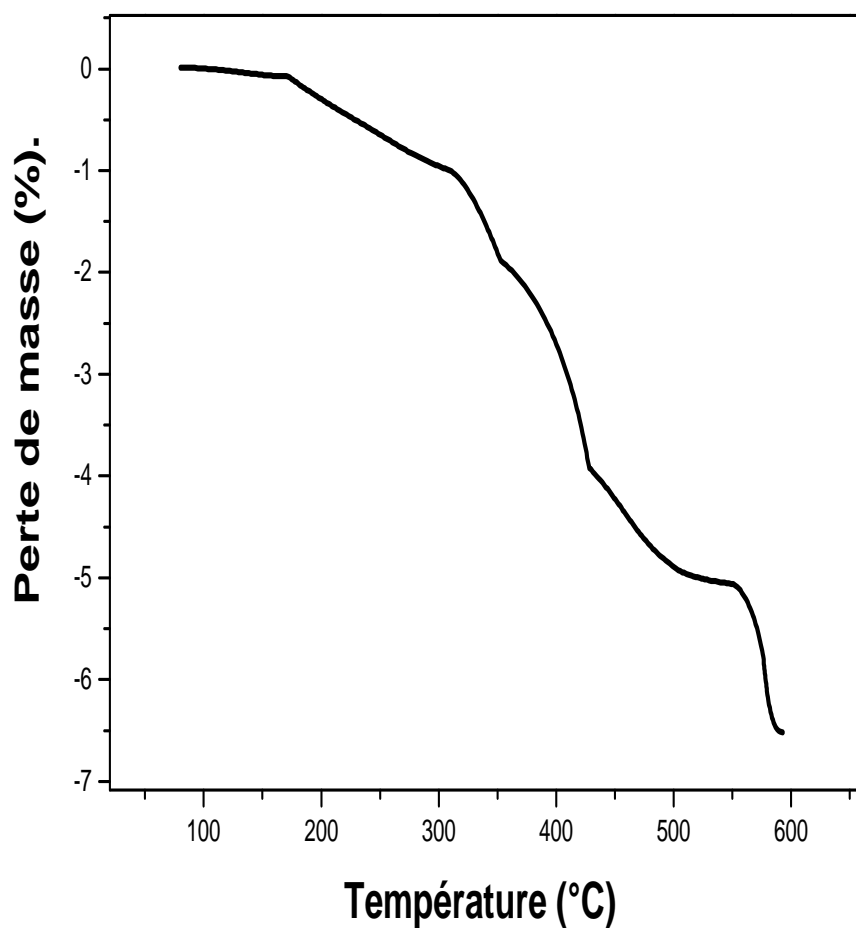


Figure 16 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon A.

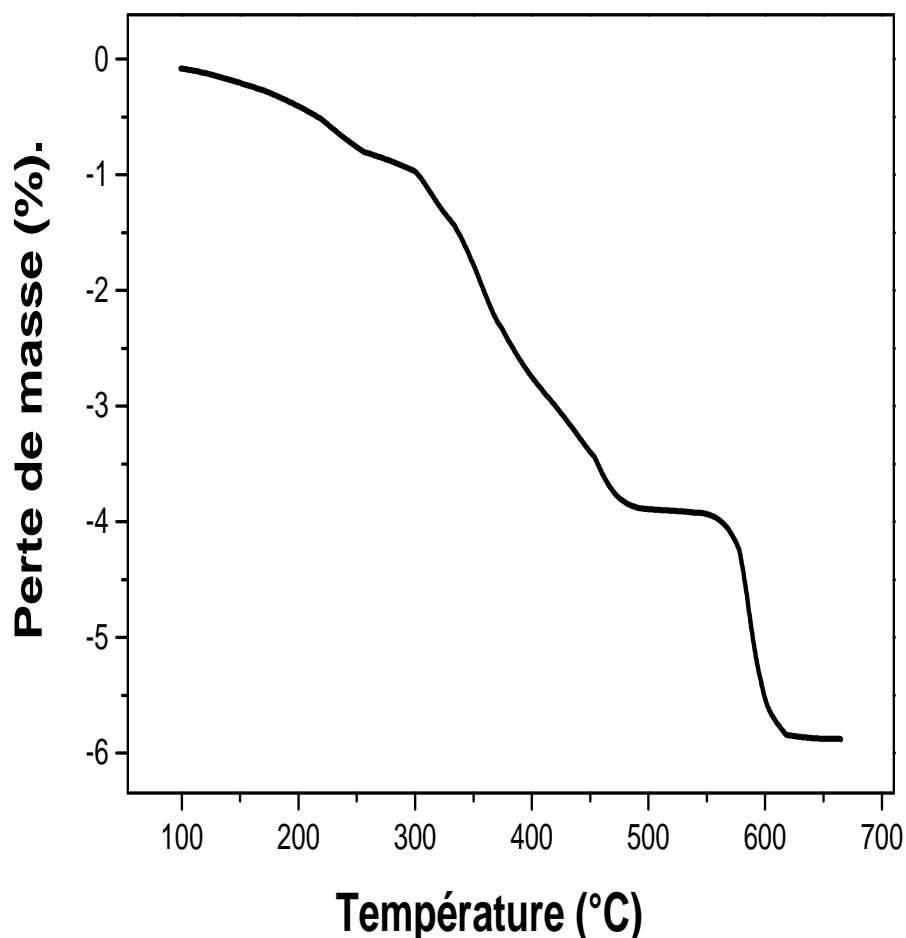
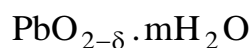


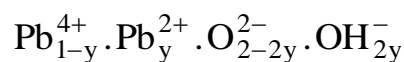
Figure 17 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon B.

La réactivité électrochimique de PbO_2 est liée directement à l'existence d'espèces protonées dans le réseau cristallin. Cette caractéristique a amenée plusieurs auteurs à proposer divers formalismes pour ce composé. Dans un premier temps plusieurs auteurs [39-70] ont écrit le composé sous la forme :



Où : δ désigne la déficience en oxygène, et m désigne l'eau de structure.

Récemment Rüetschi *et al.* [42-43] ont proposé un schéma détaillé sur la structure cristallographique de PbO_2 et sur la base de ce modèle ils attribuent au PbO_2 la formule chimique suivante :



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

Pour bien illustrer le rôle des OH^- dans le mécanisme de réduction, nous nous proposons un calcul des OH^- pour déduire la fraction d'ions Pb^{2+} avec les deux échantillons A et B traités thermiquement à 140 et 230°C. Ces températures ont été choisies sur la base des courbes d'analyse thermogravimétrique. 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 (type I et II).

Les courbes de perte de masse en fonction de la température relatives aux deux variétés sont illustrées par les **figures 18 et 19**.

Nous remarquons que la perte de masse se fait d'une manière linéaire dans deux plages de température bien distinctes allant de l'ambiante à 140°C et de 180°C à 250°C. Dans la zone intermédiaire allant de 140°C à 180°C, la perte se fait différemment dans l'échantillon A que dans l'échantillon B.

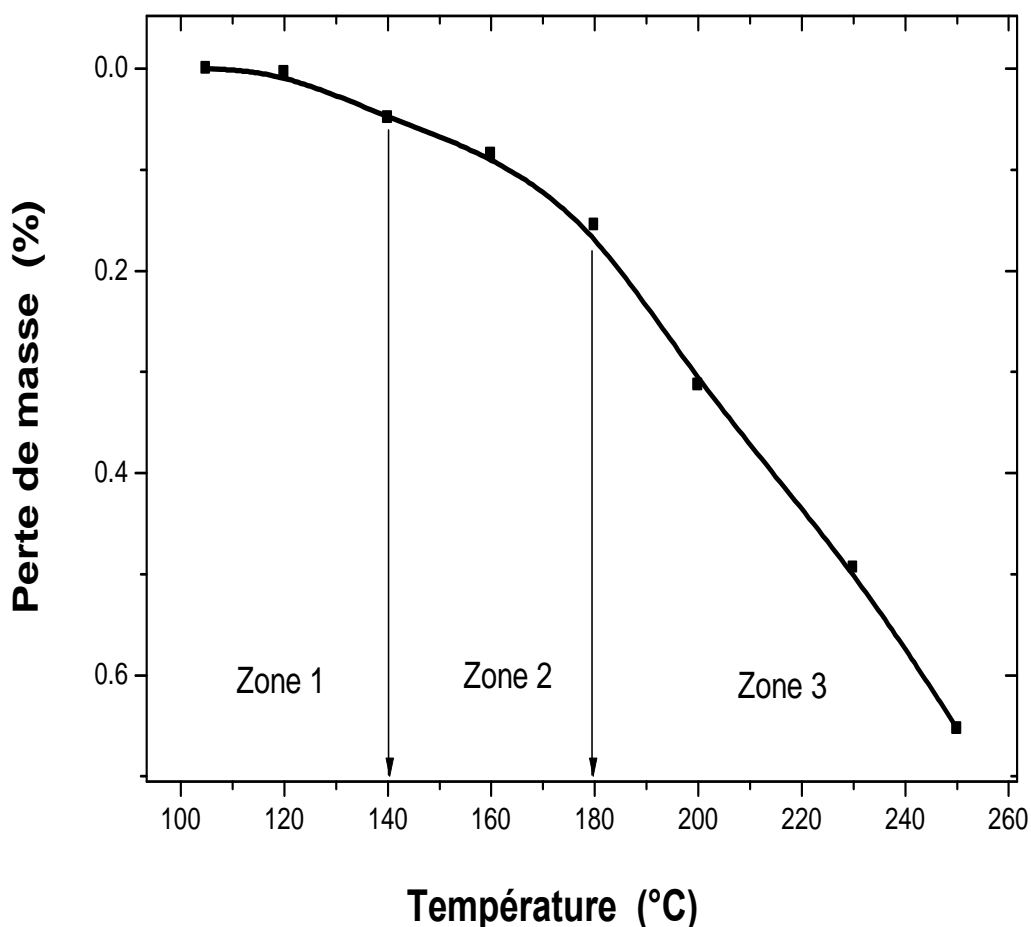


Figure 18 : Influence thermique sur la perte de masse dans l'échantillon A.

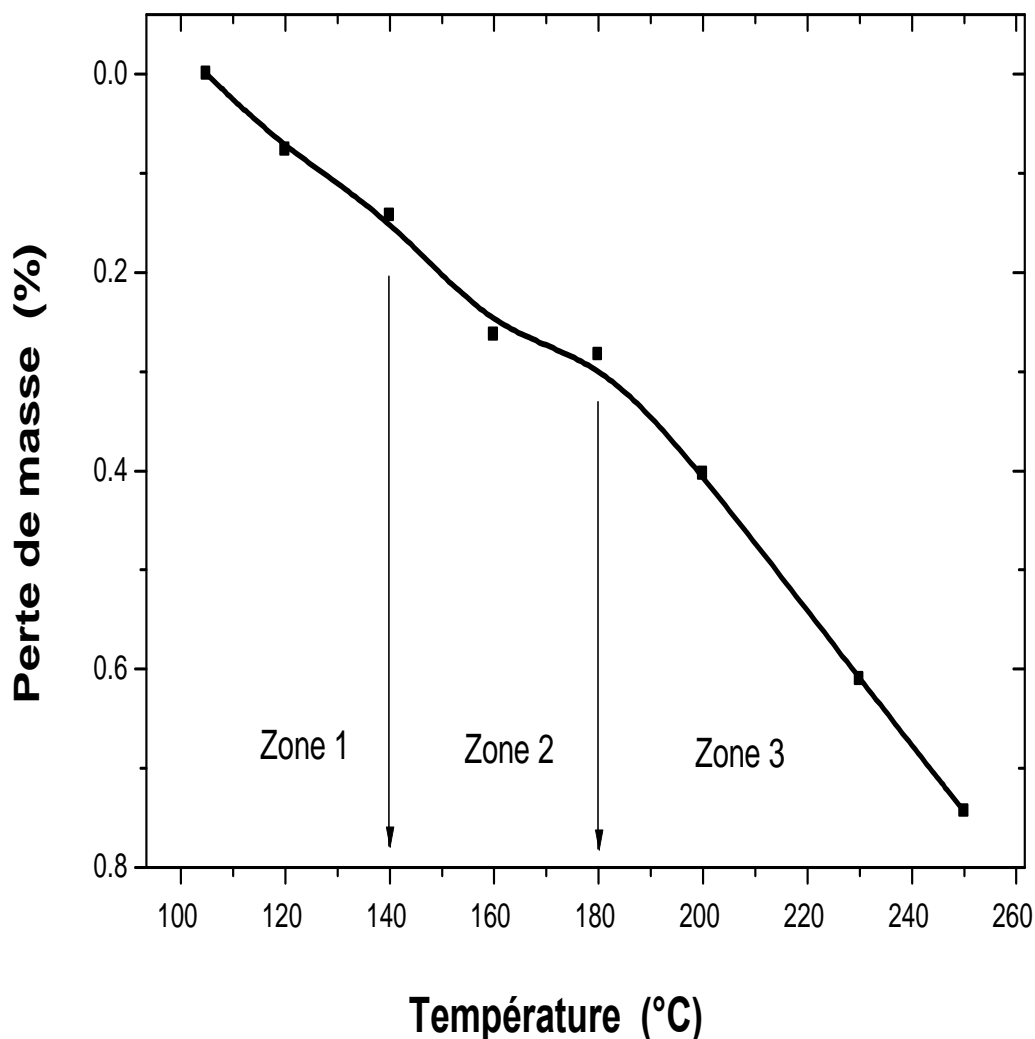


Figure 19 : Influence thermique sur la perte de masse dans l'échantillon B.

Il apparaît ainsi que chacune des deux variétés de PbO_2 contient une eau répartie différemment lorsqu'on passe d'une structure à une autre. Au point de vue quantitatif comme le montre les résultats du **tableau 3**.

Tableau 3 : Valeurs des pertes de masse dans les différentes zones.

| Perte d'eau (%) | (Zone 1) | (Zone 2) | (Zone 3) |
|-----------------|----------|----------|----------|
| Echantillon A | 07,25 | 16,19 | 76,56 |
| Echantillon B | 19,10 | 18,73 | 62,17 |

A la lumière de ces résultats, nous remarquons qu'entre la température ambiante et la température 250°C , l'échantillon B présente un pourcentage en eau de structure plus important que l'échantillon A.

Ce qui montre que l'échantillon B est plus actif que l'échantillon A.

Le **tableau 4** regroupe les teneurs en Pb^{4+} , Pb^{2+} , Pb_{total} . Ces résultats sont déduits des analyses chimiques et thermogravimétriques.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des résultats des analyses.

| | % PbO_2 | % Pb^{4+} | % Pb^{2+} | OH^- (mole) | H_2O (mole) |
|---------------|------------------|--------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| Echantillon A | 72,57 | 85,51 | 12,94 | 0,046 | 0,065 |
| Echantillon B | 78,68 | 92,69 | 14,01 | 0,092 | 0,085 |

III.2.1.2. Conclusion

A partir de ces résultats on remarque que PbO_2 de l'échantillon A présente un déficit en Plomb par rapport à PbO_2 de l'échantillon B. D'après Rüetschi [43] il s'agit d'un déficit en Pb^{4+} dans la structure de PbO_2 . Ce déficit est comblé par les espèces protonées présentes sous forme de groupements hydroxyles. Ce qui explique la teneur en OH^- élevée dans PbO_2 l'échantillon B par rapport à PbO_2 l'échantillon A. Donc nous confirmons encore que la capacité de décharge est liée à la quantité d'eau présente dans PbO_2 [71-72].

IV. Méthodes d'analyse Physique

IV.1. Diffraction des Rayons-X

IV.1.1. Identification des échantillons

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode Debye-Sherrer [73]. Nous avons utilisé un Générateur Philips type PW 1730/10 et une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) avec sélection de la raie $\text{K}\alpha$.

Les enregistrements sont effectués pour les valeurs de 2θ allant de 10 à 90.

Le spectre de l'échantillon A est représenté sur la **figure 20** pour l'échantillon B sur la **figure 21**.

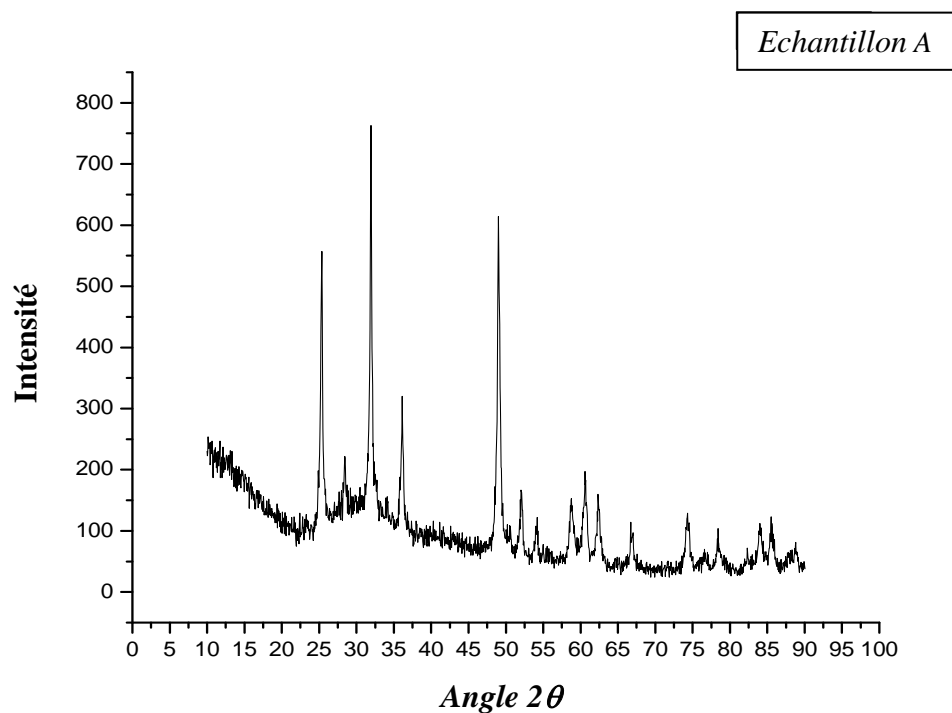


Figure 20 : Spectre de diffraction R-X de la masse de l'échantillon A.

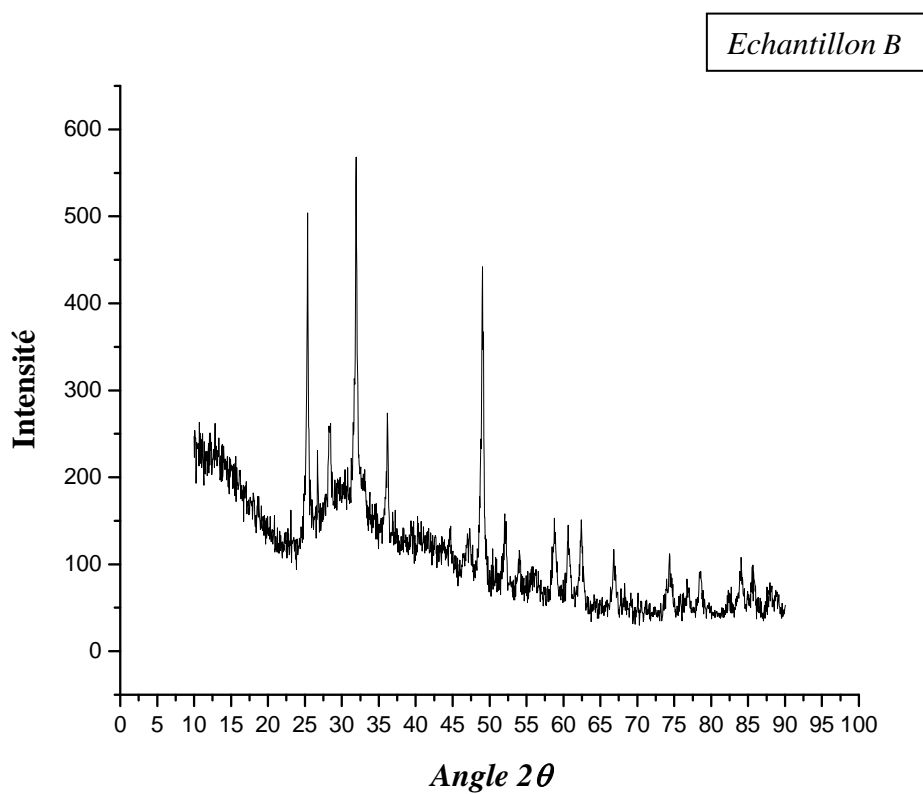


Figure 21 : Spectre de diffraction R-X de la masse de l'échantillon B.

De la loi de Bragg, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies des spectres des deux échantillons (A et B) de PbO_2 et nous les comparons à celles données par les fiches A.S.T.M. (American System Testing Métaux) n° 11-549 et 25-447 de PbO_2 .

Nous remarquons que les raies expérimentales obtenues pour PbO_2 s'indexent parfaitement avec celles des fiches A.S.T.M., ce qui indique que les échantillons sont purs.

Les résultats de l'identification des spectres de Rayons X pour l'échantillon A sont regroupés dans le **tableau 5**, pour l'échantillon B dans le **tableau 6**.

Tableau 5 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche A.S.T.M. n° 25-447 correspondantes à l'échantillon A.

| d (Å) | | (h k l) |
|---------------|----------------|---------|
| Expérimentale | Fiche A.S.T.M. | |
| 3,502 | 3,50 | 110 |
| 2,793 | 2,793 | 011 |
| 2,465 | 2,469 | 020 |
| 1,846 | 1,855 | 121 |
| 1,750 | 1,752 | 220 |
| 1,688 | 1,692 | 002 |
| 1,563 | 1,568 | 130 |

Tableau 6: Comparaison entre les valeurs de **d** expérimentales et celles de la fiche A.S.T.M.
n° 11-549 correspondantes à l'échantillon B.

| d (Å) | | (h k l) |
|---------------|----------------|---------|
| Expérimentale | Fiche A.S.T.M. | |
| 3,829 | 3,83 | 110 |
| 3,117 | 3,12 | 111 |
| 2,743 | 2,74 | 002 |
| 2,626 | 2,63 | 021 |
| 2,478 | 2,48 | 200 |
| 1,839 | 1,84 | 202 |
| 1,801 | 1,79 | 221 |
| 1,645 | 1,64 | 113 |

Afin de comparer les spectres des deux échantillons, nous avons enregistré uniquement la plage de l'angle 2 téta entre 20 et 40°.

Les spectres obtenus sont représentés sur la **figure 22**.

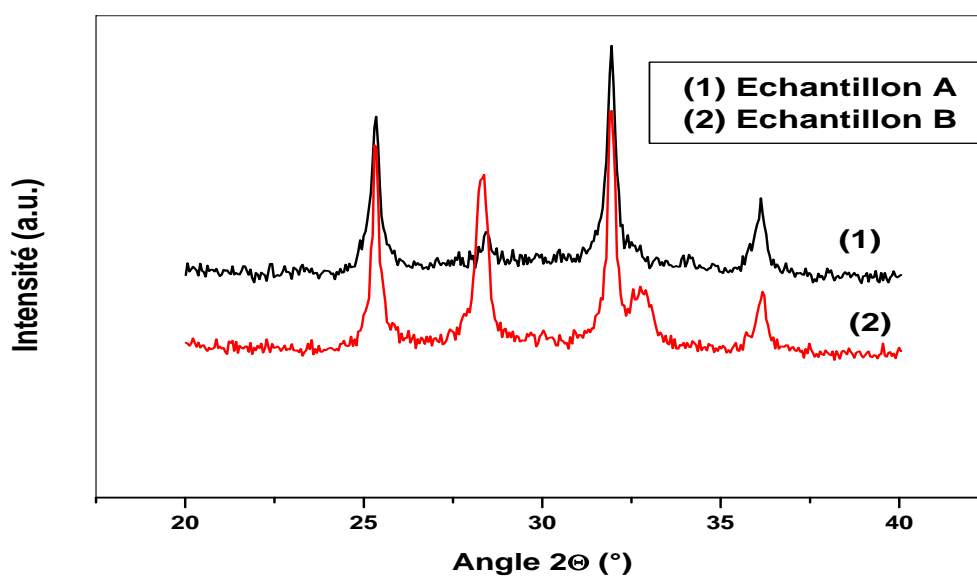


Figure 22 : Spectre de diffraction R-X de la masse des échantillons A et B dans la plage de l'angle 2 téta allant de 20 à 40°.

Nous constatons que les intensités des raies dans l'échantillon B sont nettement supérieures à celle de l'échantillon A, avec un maintien de la structure de PbO_2 . Ce qui montre une différence dans la taille des grains.

A la lumière de ces résultats, on a calculé la taille des grains par la méthode de scherrer [72].

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

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} \Rightarrow D = \frac{k\lambda}{B(2\theta) \cos\theta}$$

Avec :

$B(2\theta)$: Largeur de la raie à la demi-hauteur

λ : Longueur d'onde (anticathode).

k : constante ($\approx 0,94$).

D : Taille des cristallites (nm).

Le calcul de la taille des particules de PbO_2 est basé sur la mesure du centre et de la largeur à mi-hauteur du pic selon les directions hkl respectivement 111 des variétés de PbO_2 .

Le **tableau 7** montre la valeur de la taille des cristallites.

Tableau 7 : Valeurs de la taille des cristallites.

| | D (nm) |
|---------------|--------|
| Echantillon A | 30,4 |
| Echantillon B | 37,2 |

On remarque que la taille des cristallites est différentes, ce qui montre la réactivité du PbO_2 dans l'échantillon B est importante par rapport à l'échantillon A.

Afin de valoriser les performances électrochimiques de PbO_2 des deux échantillons et établir une comparaison, nous avons procédé aux décharges intensiostatiques de la masse active (PbO_2).

V. Comportement électrochimique du PbO_2 des issu des deux échantillons

V.1. Montage utilisé

Dans le but de comparer la réactivité électrochimique du PbO_2 des deux échantillons A et B, nous avons effectué des décharges lentes en imposant à l'électrode de travail une intensité de courant cathodique égale a -1mA pour chaque échantillon. 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 23**). L'électrode de référence est une électrode en $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ et la contre électrode est un disque de platine. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de densité 1.28g.cm^{-3} . La cellule de décharge est représentée dans la **figure 24** qui est schématisée dans la **figure 25**.

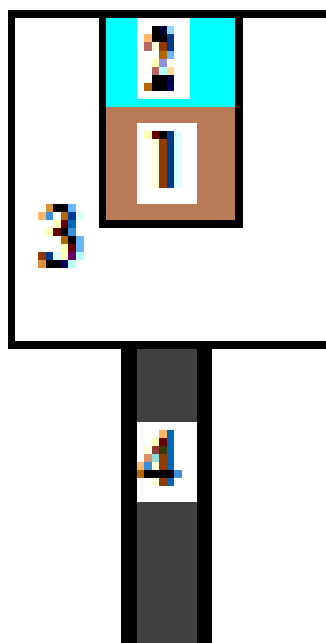


Figure 23 : Electrode de travail.

- 1 : poudre de PbO_2 ,
- 2 : séparateur poreux coton,
- 3 : embout en téflon,
- 4 : crayon de charbon.

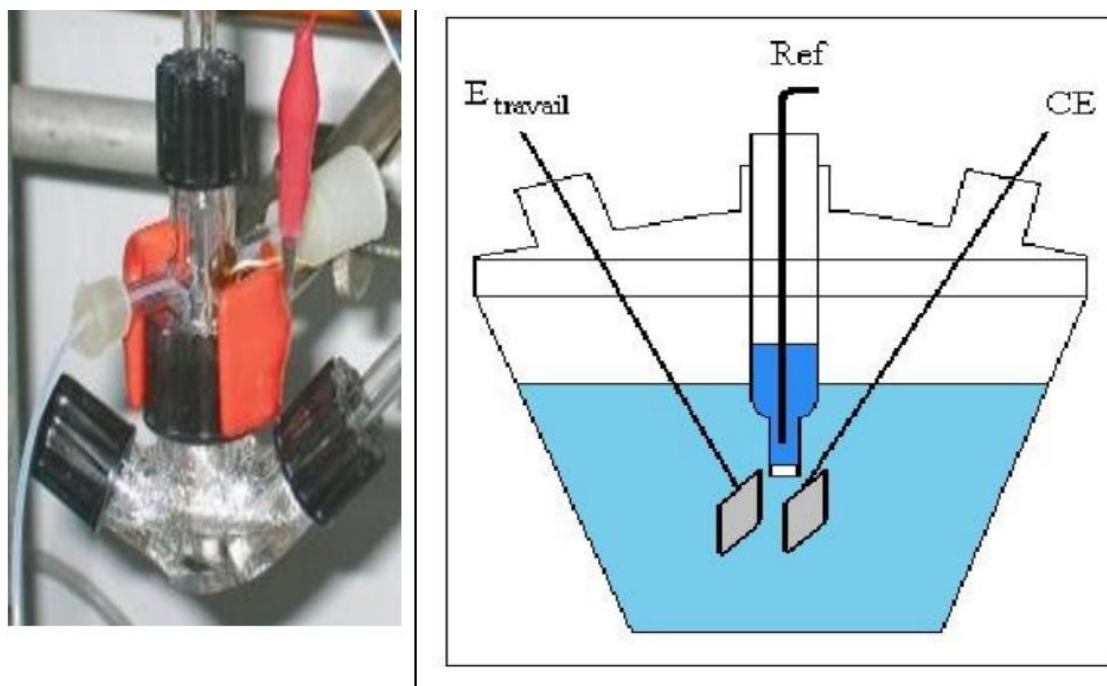


Figure 24 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

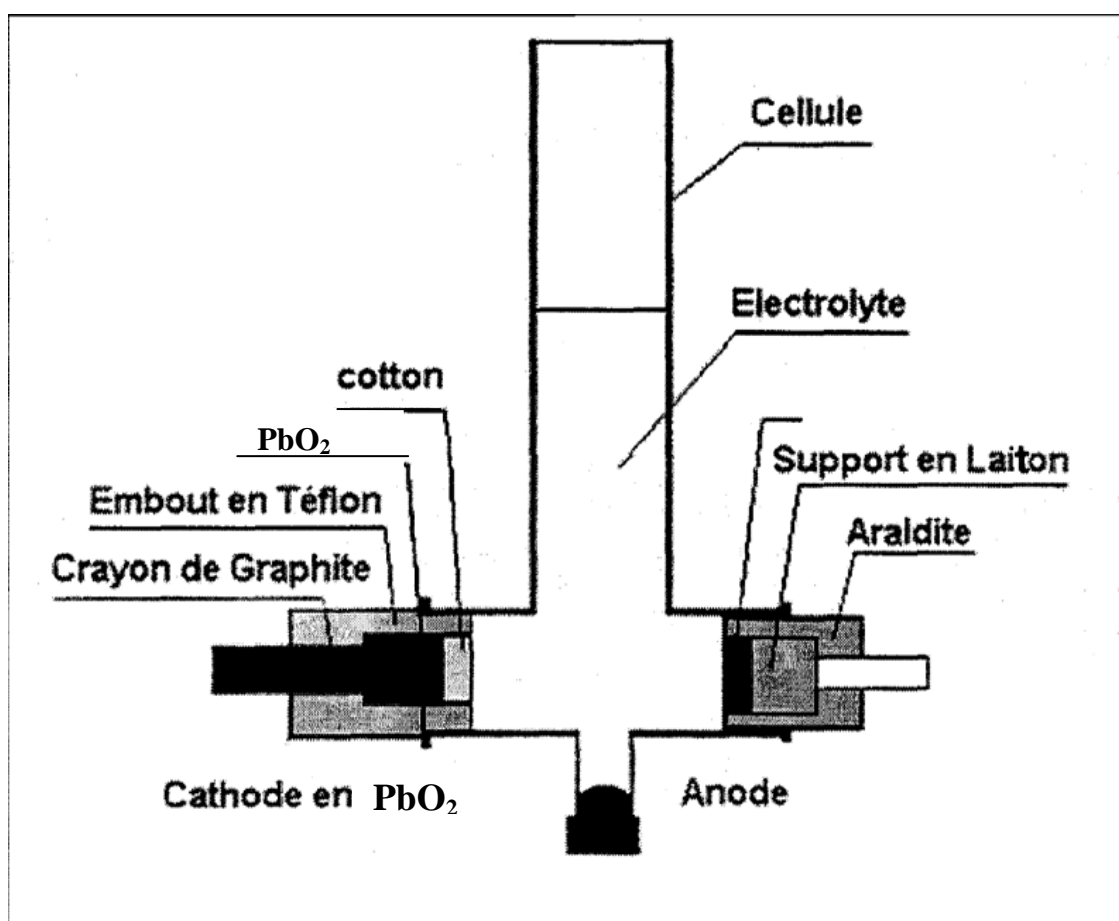


Figure 25 : Cellule à deux électrodes utilisée pour décharge de piles.

V.2. Résultats et discussions

Les courbes $e=f(t)$ des différents échantillons sont représentées sur la **figure 26**.

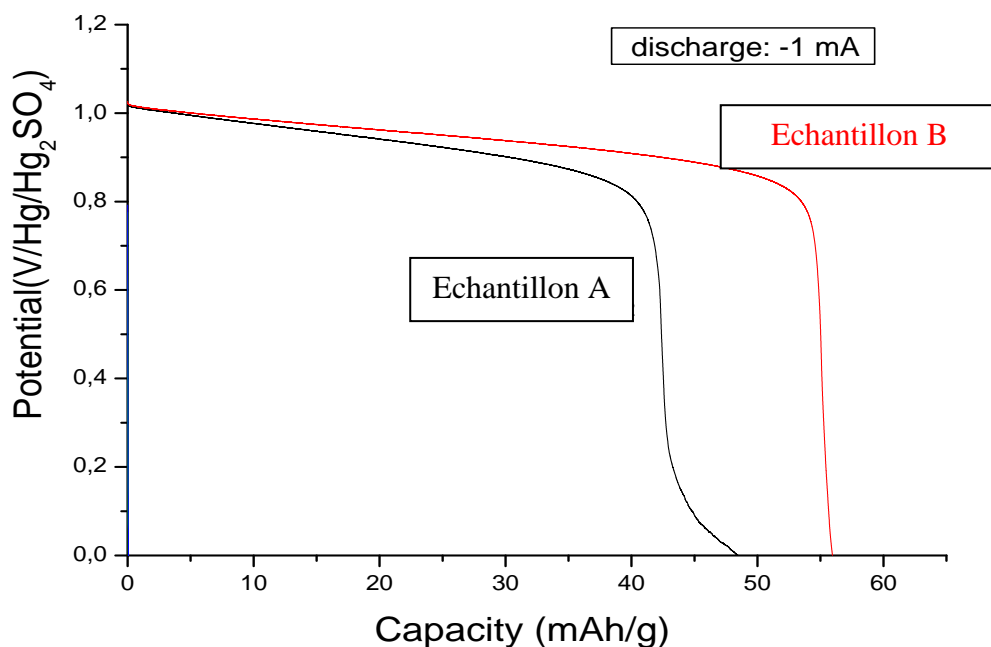


Figure 26 : Décharges intensiostatiques à $I = -1\text{mA}$ pour les échantillons A et B.

Les courbes de décharge de la **figure 26** présentent un palier de réduction situé à un potentiel de $1,01\text{V/ (Hg/Hg}_2\text{SO}_4)$ caractéristique de la réaction de réduction de PbO_2 en PbSO_4 , suivi d'une chute brusque de potentiel.

Les résultats montrent que la capacité de PbO_2 issu de l'échantillon B est supérieure à celle de l'échantillon A. ce qui montre une nette augmentation de capacité par rapport à PbO_2 (échantillon mère). Cette augmentation est évaluée à 16,19%.

Les capacités de décharge sont illustrées sur le **diagramme 1**. Ce diagramme montre bien la différence de capacité de PbO_2 des différents échantillons. Cette différence est nettement observée. Ceci est dû à l'augmentation des groupements hydroxyles dans l'échantillon B et qui sont responsables de la décharge [72].

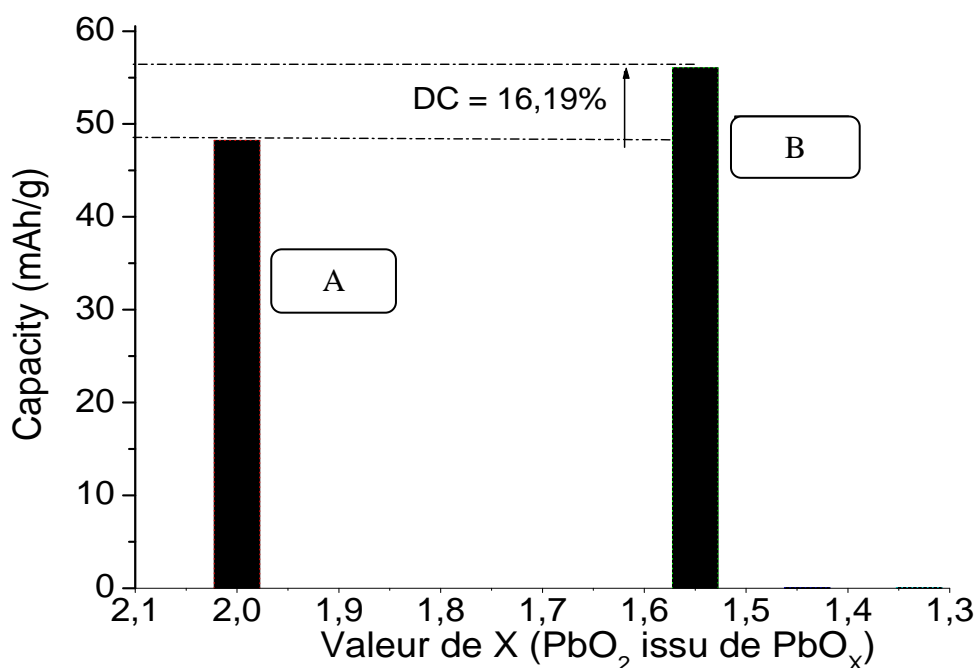


Diagramme 1 : Différence de capacité de PbO_2 des différents échantillons.

V.3. Conclusion

D'après les résultats obtenus nous constatons que les capacités de décharge des variétés PbO_2 issus des oxydes intermédiaires immergés dans l'acide sulfurique 1,28 varient selon la structure de l'oxyde. Nous remarquons que le traitement par l'hydrazine avec une solution d'acide acétique 12% donne un PbO_2 plus actif que le PbO_2 de base (Solution mère : plaque positive de l'accumulateur au plomb usagé). Ceci est probablement dû à la quantité et au mode de répartition de l'eau de structure dans les variétés de PbO_2 [71-74].

A partir de ces résultats on remarque que PbO_2 de départ (échantillon A) présente un déficit en Plomb par rapport à PbO_2 traité (échantillon B).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail porte essentiellement sur l'étude des caractéristiques physico-chimique de la masse active dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb usé.

Au cours de la formation de la plaque usagée on remarque que le taux de PbO_2 a augmenté et dépassé 90 %.

Diverses méthodes d'analyse physique ont été utilisées dans le cadre de cette étude à savoir : la diffraction R-X, l'analyse thermogravimétrique et différentielle.

Comme nous l'avons montré, la pâte non formée est composée de sulfate tribasique de plomb hydraté (3BS) en phase majeure de PbO .

L'étude de la réactivité électrochimique de la masse active a montré que la capacité de décharge est plus importante dans le cas de la poudre de PbO_2 . Ceci est probablement dû à la quantité et au mode de répartition de l'eau de structure dans les variétés de PbO_2 .

A partir de ces résultats on remarque que PbO_2 de départ (échantillon A) présente un déficit en Plomb par rapport à PbO_2 traité (échantillon B) et ses caractéristiques électrochimiques surtout les performances capacitives, ont été améliorées lorsque on récupère et on traite ce bioxyde de plomb par la méthode chimique.

L'étude des caractéristiques chimiques, électrochimiques, et physiques s'avère concluante lorsqu'on récupère et on traite la masse active, principalement le PbO_2 à partir d'un accumulateur au plomb usé.

Ceci montre l'intérêt bénéfique, soit pour le recyclage de la matière première ce qui engendre un gain en devise pour l'achat, soit pour la protection de l'environnement, étant donné que les oxydes de plomb sont néfastes pour la santé humaine et animale.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. Hladik, "Les accumulateurs électriques", Collection 'Que sais-je?', P.U.F., n°1679.
- [2] J. Garche, "The historical development of the lead/acid battery, especially in Europe", Journal of Power Sources, 31 (1990) 401-406.
- [3] Thomas B. Reddy, Handbook of batteries, David Linden, 3 ed. (2002), ISBN: 0-444-50746-9.
- [4] A. El Gachcham Amrani Abdellatif, "Alliage Plomb-calcium-etain pour batteries : propriétés mécaniques-structures-résistances à la corrosion en milieu sulfurique, comparaison des plombs primaire et secondaire", Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1, (1995).
- [5] Z. Yan, X. Hu, "Materials Chemistry and Physics", 77 (2002) 402-405.
- [6] W-H. Kao, "High-performance positive paste for lead-acid batteries", J. Electrochem. Soc., 143 (9) (1996) 2841-2846.
- [7] D. Hardy, R. Marx, "New developments in battery oxide production", J. Power Sources, 38 (1992) 75-85.
- [8] Z. Shengyong, H. Lianzhi, Chinese lead-acid battery, industry 2 (1999) 24.
- [9] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 71.
- [10] N. A. Hampson, S. Kelly, K. Peters, J. Appl. Electrochem., 10 (1980) 91.
- [11] L. Zerroual, J. Guitton, Surf. and Coatings tech., 31 (1987) 253.
- [12] H. Bode, "Lead acid Batteries", Ed. Wiley-interscience publication, New York, (1977).
- [13] D. Devilliers, E Maché, L'actualité chimique, (2003) 31.
- [14] D. Desmettre, F. Mattera, "Petit mémento sur les batteries à usage solaire", CEA-GENEC.
- [15] G. W. Vinal, Storage batteries, Wiley, New York, 4 ed., London (1955).
- [16] A. C. Simon, S. M. Caulder et J. R. Pierson, J. Electrochem. Soc, 121 (1974) 739.
- [17] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov et E. Bashtavelova, J. Electrochem. Acta, 19 (1974) 854.
- [18] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov et E. Bashtavelova, J. Electrochem. Soc, 121(1974) 854.

- [19] J. Armstrong, I. Dugdale et W. J. McCusker, D. H. Collins, ed. Power Sources, (1966). Pergamon, London (1967) 163.
- [20] A. Sahari et L. Zerroual, J. of Power Sources, 32 (1990) 407.
- [21] L. Zerroual, Thèse de doctorat d'état, Université Ferhat Abbas Sétif (1992).
- [22] Hand Book of Inorganic Chemicals Pradyot Patnaik, Ph. DISBN 0-07-049439-8.
- [23] P. Polmoer, Structural Chemistry, Kassel, PFA (1968) 254.
- [24] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [25] R. Fitas, Thèse doctorat d'état, Université Ferhat Abbas Sétif Algérie (1998).
- [26] P. Garnier, G. Calvarin et D. Weigel, Extrait du journal de chimie physique, 11 (1972) 1711.
- [27] P. Pascal, Nouveau traité de chimie mineral, tom VII, Ed. Masson, (1960) 618.
- [28] A. Bystrom, Ark. Kemi. Minéral. Geol, 20A, (1945) 11.
- [29] M. Jaquet, Tehniques de l'ingenieur, Vol 04, (1986).
- [30] J. Burbank, J. Electrochem. Soc, 104 (1957) 693.
- [31] Th. Katz, Ann. Chimie, 5 (1950) 5.
- [32] J. D. Kondrachov, A. J. Zaslavsci et S. S. Tolkatchev, Dok. Akad. Nauk. SSSR 75 (1950) 559.
- [33] E. Weiss, "Luminescence of Pb^{2+} ions", Phys. Star. Sol., 143 (1987) 131-133.
- [34] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 8.
- [35] D. Pavlov, G. Papazov, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2104.
- [36] J. R. Pierson, Electrochem. Technol., 5 (1967) 323.
- [37] V. Arkel, R. Ferrar, Cristallographie des Métaux, Tome III, (1978).
- [38] L. Seigneurin et J. brenet, C. R. Acad. Sci, 246 (1958) 1187.
- [39] J. P. Pohl et H. Rickert, J. Phys. Chem., 112 (1978) 117.
- [40] F. B. Itcher et H. S. Panesar, J. Power Sources, 36 (1991) 439.
- [41] J. D. Jorgensen, R. Varma, F. J. Rotella, G. Cook et N. P. Yao, Paper 604 presented at the electrochemical society meetings, Denver. 10 Oct. (1981) 11-16.

- [42] P. Rüetschi et R. Glovandi, J. Power Sources, 13 (1991) 81.
- [43] P. Rüetschi, J. Electrochem. Soc. 139, 5 (1992) 1347-1351.
- [44] W. Wernicke, Ann. Phys. Chem., 141 (1870) 109.
- [45] H. Becquerel, Ann. Phys. Chem., 8 (1943) 405.
- [46] P. Beetz, Ann. Phys. Chem., 61 (1944) 209.
- [47] F. Jirsa, Z. Phys. Chem., (Leipzig), 94 (1920) 1.
- [48] P. Chartier, Thèse doctoral d'état. Strasbourg France (1968).
- [49] I. M. Steele, J. J. Pluth, J. W. Richardson, J. Solid State Chemistry, 132 (1997) 173-181.
- [50] L. Zerroual, N. Chelali, F. Tedjar, J. Power Sources, 51 (1994) 425-431.
- [51] A. Sahari, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas Sétif (1990).
- [52] L. Zerroual, Thèse Doctorat 3^{ème} cycle, I. N. P. Grenoble (1985).
- [53] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Vallat-Joliveau, L. Torcheux, A. DelahayeVidal, J. Power Sources, 72 (1998) 126-131.
- [54] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, L. Torcheux, J.-M. Tarascon, A. DelahayeVidal, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3358.
- [55] L. T. Lam, H. Ozgun, L. M. D. Craswick, D. A. J. Rand, J. Power Sources, 42 (1993) 55.
- [56] D. Pavlov, N. Kapkov, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 21.
- [57] L. Torcheaux, J. P. Vaurijoux, A. de Guibert., J. Power Sources, 64 (1997) 81-89.
- [58] S. Grugeon-Dewaele, J. B. Leriche, J. M. Tarascon, A. D. Vidal, L. Torcheux, J. P. Vaurijoux, F. Henn, A. de Guibert J. Power Sources, 64 (1997) 71-80.
- [59] J. S. Chen, L. F. Wang, J. Power Sources, 70 (1998) 269-275.
- [60] K. R. Bullock, B. K. Mahato and W. J. Wruck, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3545.
- [61] B. Culpin, J. Power Sources, 25 (1989) 309.
- [62] D. Pavlov, S. Ruevski, J. Power Sources, 95 (2001) 191-202.
- [63] M. Gruz-Yusta, J. Morales, L. Sanchez, J. Power Sources, 157 (2006) 579-583.
- [64] G. Liptay, Thermochim. Acta, 14 (1976) 279.
- [65] I. Mawston, P. Buchanan, G. Wright, J. Power Sources, 48 (1995) 77.

- [66] G.L. Corino, R. J. Hill, A. M. Jessel, D. A. J. Rand, J. A. Wunerlich, J. Power Sources, 16 (1985) 141.
- [67] A. Rebbah, Cours de cristallographie, fascicule 3 O.P.U (1993).
- [68] N. A. Hampson et J. B. Lakeman, J. Power. Sources, 6 (1981) 101.
- [69] B. K. Mahato, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1416.
- [70] J. P. Pohl et W Shendler , J. Power Sources, 6 (1981) 245.
- [71] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, J. Power Sources, 58 199 (1996) 225. 200.
- [72] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, J. Power Sources, 64 196 (1997) 57. 197.
- [73] P.Scherrer, Gottinger Nachrichtem, 2 (1918) 98.
- [74] D. Pavlov, J. Power Sources, 40 (1992) 169. 198.

Résumé

Le stockage de l'énergie électrique réside dans l'utilisation des générateurs électrochimiques, malgré les efforts déployés dans le but de mettre au point ces nouveaux générateurs. L'accumulateur au plomb, découvert en 1860 par Planté, reste de nos jours le générateur le plus fiable, son fonctionnement est basé essentiellement sur la réduction de PbO_2 en PbSO_4 .

Une étude détaillée du mécanisme de formation de PbO_2 sera d'un intérêt capital pour comprendre la relation structure-performance électrique de la plaque positive de l'accumulateur au plomb, ce qui a fait l'objet de notre travail, c'est-à-dire mettre au point un PbO_2 issu d'un accumulateur au plomb usagé, recyclé performant.

Ainsi donc on aura un gain pour l'achat des matières premières et une protection de l'environnement.

Mots clés

Accumulateur au plomb, plaque usagée, bioxyde de plomb