

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF  
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

## Thèse

Présentée par :

**M<sup>elle</sup> : Malika FODIA**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Génie électrochimique**

**THÈME**

**Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le  
mécanisme de formation de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.**

Soutenue le 24 / 10 / 2011

Devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	N. CHELALI	Professeur	Centre Universitaire de B.B.A
<b>Rapporteur :</b>	L. ZERROUAL	Professeur	U.F.A de Sétif
<b>Examineurs :</b>	L. MAKHLOUFI	Professeur	Université de Béjaia
	A. BENABBAS	Professeur	Université de Jijel
	A . KAHOUL	Professeur	U.F.A de Sétif
	R. FITAS	Professeur	U.F.A de Sétif



## Remerciements

*Ce travail a été effectué dans le laboratoire d'énergétique et d'électrochimie des solides (LEES) du Département de Génie des Procédés de la faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas de Sétif et au laboratoire de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (E.N.P.E.C) de Sétif.*

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

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur N.Chelali professeur au centre universitaire de Bordj-Bouarreridj, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur le professeur L.Makhloufi de l'université de Bejaia d'avoir bien voulu accepter d'être membre du jury de cette thèse. Je le remercie surtout pour ses qualités humaines et pour l'aide qui m'a apporté pour faire les analyses par diffraction R-X. Je lui exprime ici mes sentiments les plus sincères.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le professeur A.Benabbas de l'université de Jijel d'avoir bien voulu mobilisé son temps pour juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier Monsieur le professeur R.Fitas pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.*

*Je remercie infiniment Monsieur le professeur A.Kahoul de l'université Ferhat Abbas de Sétif pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire (CLEPS) de l'institut d'électrochimie des systèmes énergétiques de Sofia en Bulgarie. Toute ma gratitude au professeur D.Pavlov et Mme M.MatraKova pour leur chaleureux accueil lors de mon stage, pour les conseils scientifiques et pour les analyses physico-chimiques.*

*Mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire de l'E.N.P.E.C de Sétif.*

*Enfin j'exprime toute ma sympathie à tous mes camarades de laboratoire ainsi que mes amis pour leurs amitiés.*

*Je tiens à remercier de tout mon cœur ma mère pour son soutien permanent.*

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail

à la mémoire de mon père,

à ma mère,

à ma sœur,

à mes frères,

à toute ma famille.

## Sommaire

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES.....	x
INTRODUCTION.....	1

### Chapitre I

#### Etude bibliographique

<b>I-1) Généralités sur les batteries au plomb.....</b>	<b>4</b>
<b>I -2) Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur au plomb.....</b>	<b>6</b>
I -2-1) Préparation de la grille.....	6
I -2-2) Préparation des plaques positives.....	7
a) Préparation de l'oxyde industriel ou poudre de plomb.....	7
b) Préparation de la de la pâte non formée .....	7
c) Empâtage des grilles.....	8
I-2-3) Mûrissage des plaques.....	8
I-2-4) Formation des plaques.....	9
<b>I-3) Généralités sur le plomb et ses composés.....</b>	<b>12</b>
<b>I-3-1) Le plomb et ses oxydes.....</b>	<b>12</b>
I-3-1-1) Le plomb.....	12
I-3-1-2) les métaplobmâtes ( $Pb_2O_3$ ).....	12
I-3-1-3) L'oxyde de plomb rouge ( $Pb_3O_4$ ).....	12
I-3-1-4) Le monoxyde de plomb.....	12

I-3-1-5) Le bioxyde de plomb $PbO_2$ .....	14
a) Structure de $\alpha PbO_2$ .....	15
b) Structure de $\beta PbO_2$ .....	16
I-3-1-5-a) Activité électrochimique du bioxyde plomb.....	18
I-3-1-5-b) Comportement de $\alpha$ et $\beta PbO_2$ en réduction cathodique.....	22
<b>I-3-2) Les sulfates de plomb.....</b>	<b>24</b>
I-3-2-1) Le sulfate tribasique de plomb (3BS).....	24
I-3-2-2) Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS).....	27
I-3-2-3) Le sulfate de plomb.....	27
<b>I-4) Processus thermodynamique de la formation de la masse active positive.....</b>	<b>30</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>31</b>

## Chapitre II

### Procédure expérimentale et Techniques de caractérisations physico-chimique et électrochimique

<b>II-1) Etude expérimentale.....</b>	<b>37</b>
II-1-1) Préparation des masses non formées .....	37
II-1-2) Préparation des masses formées .....	38
<b>II-2) Techniques d'analyse physico-chimiques utilisées.....</b>	<b>39</b>
II-2-1) Méthodes d'analyse chimique de la pâte formée et non formée.....	39
II-2-1-1) <b>Pâte non formée.....</b>	<b>39</b>
a- Détermination de Pb libre dans les plaques non formées.....	39
b- Détermination de PbO dans les plaques non formées.....	40
c- Détermination des sulfates dans les plaques non formées.....	40
<b>II-2-1-2) Pâte formée.....</b>	<b>41</b>

a- Détermination de PbO <sub>2</sub> dans les plaques positives formées .....	41
b- Détermination des sulfates dans les plaques positives formées.....	41
II-2-2) Méthodes d'analyse physique et électrochimique.....	42
II-2-2-1) Diffraction des Rayons -X.....	42
a- Principe.....	42
b- Loi de Bragg.....	42
c- Calcul de la taille des cristallites.....	43
II-2-2-2) Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG).....	44
II-2-2-3) Microscopie électronique à balayage.....	45
II-2-2-4) La chronopotentiométrie.....	45
Références bibliographiques.....	46

### **Chapitre III**

#### **Etude de l'influence de la densité d'acide et du temps d'immersion des plaques positives non formées sur la composition et la capacité de la pâte formée**

<b>III-1) Introduction.....</b>	<b>47</b>
<b><u>Partie A</u> : Influence de la densité d'acide et du temps d'immersion sur la composition de la pâte non formée.</b>	<b>48</b>
<b>III-A) Résultats Expérimentaux.....</b>	<b>48</b>
III-A-1) Résultats d'analyse chimique de la pâte non formée.....	48
III-A-2) Résultats d'analyse par diffraction R-X de la pâte non formée.....	49
III-A-3) Résultats d'analyse thermogravimétrique et différentielle de la pâte non formée (influence du comportement thermique des plaques).....	53



III-A-3-1) Variation de la quantité d'eau contenue dans la pâte et de l'énergie de déshydratation durant l'immersion des plaques dans l'acide sulfurique.....	56
III-A-3-2) Etude des phénomènes de déshydratation des pâtes par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	57
<b>III-A-4) Conclusion.....</b>	<b>60</b>
 <b><u>Partie B:</u> Influence de la composition de la pâte non formée (3BS) sur la composition et le comportement électrochimique de la pâte formée (PbO<sub>2</sub>)</b>	<b>61</b>
III-B-1) Introduction.....	61
III-B-2) Résultats d'analyse chimique de la pâte formée.....	62
III-B-3) Résultats de l'analyse par diffraction R-X de la pâte formée.....	63
III-B-4) Effet d'immersion sur le comportement électrochimique de la masse active positive.....	66
<b>III-B-5) Conclusion.....</b>	<b>68</b>
 <b><u>Partie C :</u> Influence du traitement thermique et de l'immersion prolongée des plaques dans l'acide sur la composition des masses actives non formée et formée.</b>	<b>69</b>
III-C) <b>Résultats.....</b>	<b>70</b>
III-C-1) Masse active non formée ... ..	70
III- C- 1-1) Analyse par diffraction R-X de la masse active non formée..	70
III-C-2) Masse active formée.....	73
III – C- 2-1) Analyse par diffraction R-X de la Masse active formée.....	74
<b>III-D) Conclusion.....</b>	<b>75</b>
Références bibliographiques.....	77

**Chapitre IV**  
**Effet du pH sur la conversion électrochimique de PbSO<sub>4</sub>**

<b>IV-1) Introduction.....</b>	<b>79</b>
<b>IV-2) Etude expérimentale.....</b>	<b>81</b>
IV-2-1) Préparation de sulfate de plomb.....	81
IV-2-2) Préparation des électrodes et synthèse du bioxyde de plomb (PbO <sub>2</sub> ).....	81
<b>IV-3) Résultats expérimentaux.....</b>	<b>82</b>
<b>IV-3-1) Sulfate de plomb.....</b>	<b>82</b>
a) Diffraction R-X.....	82
<b>IV-3-2) Bioxyde de plomb.....</b>	<b>83</b>
IV-3-2-1) Résultats de l'analyse par diffraction R-X du PbO <sub>2</sub> formé à différents pH.....	83
A) Calcul de la taille des grains.....	86
B) Mécanisme de formation de $\alpha$ et $\beta$ PbO <sub>2</sub> par oxydation de PbSO <sub>4</sub> .....	87
IV-3-2-2) Résultats de l'analyse chimique.....	89
IV-3-2-3) Résultats de l'analyse thermique.....	90
IV-3-2-4) Microscopie électronique à balayage.....	94
IV-4) Réactivité électrochimique de PbO <sub>2</sub> formé à différents pH.....	96
<b>IV-5) Conclusion.....</b>	<b>98</b>
Références bibliographiques.....	99
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>101</b>
Annexe.....	103



## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma représentatif des étapes de fabrication de la plaque positive.	11
Figure I-2 : Structure tétragonale de $\alpha$ PbO.	13
Figure I-3: Structure orthorhombique de $\beta$ PbO.	13
Figure I-4 : Schéma représentatif de la structure de $\alpha$ PbO <sub>2</sub>	16
Figure I-5 : Schéma représentatif de la structure de $\beta$ PbO <sub>2</sub>	17
Figure I-6: Schéma de la texture de la matière active positive.	17
Figure I-7 : Représentations schématiques du modèle cristal-gel.	21
Figure I-8: Représentation schématique des deux sphères jointives en une zone de contact.	22
Figure I-9 : Projection des cations ( Pb,S ,H) en parallèle dans une structure d'ordre BAABAA.	25
Figure I-10 : Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de (3PbO.PbSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O).	25
Figure I -11 : Cristal d'Anglésite.	28
Figure I-12: Diagramme tension – pH du plomb en présence des ions sulfates....	29
Figure II-1 : Schéma de la cellule électrochimique (formation des plaques).....	39
Figure II-2: principe d'établissement de la loi de Bragg.....	43
Figure II-3 : Schéma du dispositif électrochimique.....	45
Figure III-1 : Evolution temporelle de la composition de la masse non formée immergée dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de densité a) 1.05 et b) 1.20 g.cm <sup>-3</sup> (analyse chimique).....	50
Figure III-2 : Spectre de diffraction RX de la masse non formée immergée dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de densité a) 1.05 et b) 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	50
Figure III-3 : Evolution de la composition de la masse non formée après immersion dans : a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et, b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	51,52
Figure III-4 : Evolution temporelle du taux de PbO pendant l'immersion de la masse non formée dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (analyse RX).....	52
Figure III-5 : Evolution temporelle de 3BS pendant l'immersion de la masse non formée dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52

Figure III-6 : Evolution de la perte en masse des pâtes en fonction de la température (ATG) durant l'immersion des plaques dans, a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.20.....	<b>55</b>
Figure III-7 : Evolution de la dérivée de masse des pâtes en fonction de la température (DTG) durant l'immersion des plaques dans, a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.20.....	<b>56</b>
Figure III-8 : Evolution de la teneur en eau contenue dans la pâte pendant l'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>56</b>
Figure III-9 : Courbes DSC des pâtes durant l'immersion des plaques dans, a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>58</b>
Figure III-10 : Evolution temporelle de l'énergie de déshydratation des plaques immergées dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>59</b>
Figure III-11 : Spectre de diffraction RX de la pâte formée dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.05 g.cm <sup>-3</sup> ) après immersion dans : (a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 g.cm <sup>-3</sup> , (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.20 g.cm <sup>-3</sup>	<b>64</b>
Figure III-12 : Evolution temporelle de la teneur en α PbO <sub>2</sub> contenue dans la masse active pendant l'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>65</b>
Figure III-13 : Evolution temporelle de la teneur en β PbO <sub>2</sub> contenue dans la masse active pendant l'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>65</b>
Figure III-14 : Variation de la capacité de décharge par rapport au temps d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.05 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>67</b>
Figure III-15 : Variation de la capacité de décharge par rapport au temps d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>69</b>
Figures (III-1) : Spectres de diffraction R-X de la pâte non formée.....	<b>72</b>
Figures (III-17) : Spectres de diffraction R-X de la pâte formée.....	<b>73</b>
Figure IV-1 : Schéma de l'électrode tubulaire utilisée.....	<b>82</b>
Figure IV-2 : Spectre de diffraction R-X de PbSO <sub>4</sub> .....	<b>83</b>
Figure IV-3 : Spectres de diffraction R-X de PbO <sub>2</sub> formé par oxydation de PbSO <sub>4</sub> dans différents milieux (pH = 0-9).....	<b>85</b>
Figure IV-4 : Spectres de diffraction R-X de PbO <sub>2</sub> formé par oxydation de PbSO <sub>4</sub> dans différents milieux (pH = 12-14).....	<b>85</b>
Figure IV-5 : Variation de la taille des grains de PbO <sub>2</sub> en fonction du pH de milieu de formation.....	<b>86</b>
Figure IV-6 : Schéma de transformation de PbSO <sub>4</sub> en α et β PbO <sub>2</sub> .....	<b>88</b>

Figure VI-7 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du PbO <sub>2</sub> formé à différents pH.....	<b>90</b>
Figure VI-8 : Evolution de la teneur en eau contenue dans le PbO <sub>2</sub> formé à différents pH..... ;	<b>91</b>
Figure VI-9 : Evolution de la dérivée de la perte de masse de la masse active formée à différents pH en fonction de la température (DTG).....	<b>92</b>
Figure VI-10 : Courbes DSC relatives au PbO <sub>2</sub> formé à différents pH.....	<b>93</b>
Figure IV-11: Examen au microscope électronique à balayage des cristaux de PbO <sub>2</sub> formés par oxydation de PbSO <sub>4</sub> à différents pH.....	<b>94</b>
Figure IV-12 : Schéma de l'électrode de travail.....	<b>95</b>
Figure IV-13 : Variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de PbO <sub>2</sub> formé par oxydation de PbSO <sub>4</sub> à différents pH.....	<b>96</b>
Figure IV-14 : Variation de la capacité de décharge de PbO <sub>2</sub> en fonction du pH de milieu de formation de PbO <sub>2</sub> .....	<b>97</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Chronologie de développement de la batterie au plomb.....	<b>6</b>
Tableau I-2 : Densités et volumes molaires des composés de plomb.....	<b>29</b>
Tableau II-1 : Programme de charge des plaques.....	<b>38</b>
Tableau III-1 : Evolution des teneurs en PbSO <sub>4</sub> et en PbO <sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05 et 1.20 g.cm <sup>-3</sup> .....	<b>62</b>
Tableau III-2 : Résultat de l'analyse chimique de la pâte non formée.....	<b>70</b>
Tableau (III-3) : Résultats d'analyse chimique de la pâte formée.....	<b>73</b>
Tableau III-4) : Résultats de l'analyse par diffraction R-X de la pâte formée.....	<b>75</b>
Tableau IV-1: Résultats de l'analyse par diffraction R-X de l'évolution pourcentage de $\alpha$ et de $\beta$ PbO <sub>2</sub> en fonction du pH.....	<b>84</b>
Tableau IV-2 : Résultats de l'analyse chimique de PbO <sub>2</sub> obtenu par oxydation du PbSO <sub>4</sub> à différents pH.....	<b>89</b>
Tableau IV-3 : Valeurs des énergies de déshydratation et de déshydroxylation de PbO <sub>2</sub> obtenu par oxydation du PbSO <sub>4</sub> à différents pH.	<b>93</b>

## Liste des abréviations et des symboles

Pb : Plomb.

PbSO<sub>4</sub> : Sulfate de plomb.

1BS (PbO.PbSO<sub>4</sub>) : Sulfate monobasique de plomb.

3BS (3PbO.PbSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) : Le sulfate tribasique de plomb hydraté.

4BS (4 PbO. PbSO<sub>4</sub>) : Le sulfate tétrabasique de plomb.

PbO : L'oxyde de plomb.

PbO<sub>2</sub> : Le bioxyde de plomb.

DRX : Diffraction des rayons-X.

ATG : Analyse thermique gravimétrique.

ATD : Analyse thermique différentielle.

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

E : l'énergie de rayonnement.

h : Constante de Planck.

c : La vitesse de la lumière.

$\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement-X incident.

d : La distance réticulaire.

$\theta$  : L'angle d'incidence du rayon.

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

k : facteur de forme.

D : taille des cristallites.

h, k, l: Les indices de Miller.

PC : Plaque cuite.



# **INTRODUCTION**

## Introduction

Pour des raisons de sécurité, de qualité de service, mais aussi de coût, de nombreux domaines d'application exigent la disposition d'une source d'énergie à faible densité massique, indépendante et fiable. Parmi les choix possibles, l'accumulateur au plomb est un système de stockage particulièrement intéressant. Son avantage réside dans le fait qu'il peut être rechargé et qu'il est en mesure de fournir une puissance nettement supérieure à celle d'une batterie rechargeable ordinaire.

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

La batterie au plomb s'est améliorée au fil des années et continuera de l'être, pour répondre aux différentes applications dans le domaine de stockage et de conversion de l'énergie. Aujourd'hui il existe non pas un seul type d'accumulateur au plomb, mais différentes technologies se sont développées notamment dans le domaine de démarrage, de traction et du stationnaire.

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

Dans l'industrie des accumulateurs au plomb les précurseurs de la masse active positive sont le  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  ou bien le  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  désignés respectivement par 3BS et 4BS. Les plaques avant leur formation restent généralement immergées pendant une certaine période dans l'acide sulfurique, la durée d'immersion est de quelques minutes à plusieurs heures. Durant cette période l'électrolyte va pénétrer dans les pores des plaques et transforme les sulfates basiques de plomb en sulfate de plomb neutre. Cette étape influe considérablement sur la composition et la morphologie des cristaux de la plaque positive cuite qui exerce un grand effet sur la composition et le comportement électrochimique de la pâte formée de l'accumulateur au plomb. Notant que la formation de ces plaques demande un temps de production très long à cause de la poudre de plomb qui est utilisée comme un précurseur de la matière active. Ainsi, de nombreuses études sont à la recherche de nouveaux produits qui remplacent la poudre de plomb. Dans ce travail nous utilisons le sulfate de plomb comme matériau d'électrode et comme précurseur de la matière active positive. C'est une poudre moins polluante par rapport au PbO qui peut être synthétisée facilement et à grande échelle.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement dans ce présent travail sur les mécanismes de formation de  $\alpha \text{PbO}_2$  dans la plaque positive qui ont été le sujet de plusieurs recherches ces dernières années. Selon la littérature, la phase  $\alpha \text{PbO}_2$  est obtenue par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté. D'autres travaux montrent qu'elle est le résultat d'une réaction d'oxydation de plomb (II) qui a lieu à l'intérieur des pores basiques de la masse. Quant au mécanisme de formation de la phase  $\beta$ , la majorité des chercheurs ayant travaillé la question, supposent que cette phase est obtenue par conversion de  $\text{PbSO}_4$  en milieu acide.

De ces constats, débutent alors nos recherches visant une meilleure compréhension dans un premier temps sur l'effet du temps d'immersion, la concentration d'acide sulfurique et le chauffage des plaques positives non formées sur la composition de la masse active positive et leurs influences sur la durée de vie de l'accumulateur au plomb, en traitant le rôle du sulfate tribasique de plomb sur le mécanisme de formation de  $\alpha \text{PbO}_2$ . Puis nous essayerons

d'étudier l'effet du pH du milieu sur l'oxydation électrochimique du sulfate de plomb, provenant de la plaque positive non formée, sur la composition et la performance de la masse active positive.

Ce travail de thèse comporte quatre chapitres : le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'historique 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 basique de plomb.

Dans la partie consacrée à l'étude expérimentale (chapitre II), nous décrivons les techniques physico-chimiques d'analyse et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour préparer et caractériser la masse positive formée et non formée. L'exposition des résultats et la discussion feront respectivement l'objet du troisième chapitre (chapitre III). Dans ce chapitre nous étudions premièrement l'influence de la densité d'acide et le temps d'immersion sur la composition chimique de la pâte non formée, en traitant le rôle de l'eau de structure ; présent dans les cristaux de 3BS; et leur départ par traitement thermique ou par immersion prolongée dans  $H_2SO_4$  sur les mécanismes de formation de  $\alpha$  et  $\beta$   $PbO_2$  et leur influence sur la capacité et la durée de vie de l'accumulateur au plomb.

Le dernier chapitre (chapitre IV) fait l'objet de l'étude de l'effet du pH sur la conversion électrochimique de  $PbSO_4$  en  $PbO_2$ . Les propriétés physico-chimiques, texturales et électriques de  $PbO_2$  sont aussi étudiées.

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

# *CHAPITRE I*

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

## *Chapitre I*

### *Etude bibliographique*

#### **I-1) Généralités sur les batteries au plomb**

*La batterie au plomb* est un générateur électrochimique où l'énergie chimique se transforme en énergie électrique, depuis son invention en 1860 par Raymond Gaston Plante', elle est la plus répandue dans le domaine de l'automobile grâce à son prix relativement bas et sa bonne capacité de décharge aussi sa densité d'énergie qui atteint 40wh/kg. Son inconvénient majeur est son poids aussi sa production qui génère des sous produits toxiques nocifs pour l'environnement tels que les sels de plomb et leurs dérivés. La batterie au plomb a connu un grand progrès dans la technologie de sa fabrication, le tableau I-1 montre la chronologie de son développement [1].

L'accumulateur au plomb est notamment utilisé pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque...etc...

La batterie au plomb est un assemblage d'éléments connectés en série, chaque élément est constitué d'une plaque positive et une autre négative dont la tension est de deux volts. Pour éviter tout court-circuit entre les plaques on utilise un séparateur poreux en polyéthylène ou en fibres de verre.

L'ensemble des éléments est mis dans un bac en polypropylène ou en ébonite rempli d'une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Dans le commerce on trouve une gamme de batteries dont la tension varie selon le nombre d'éléments de 12 à 48 Volts ayant une capacité de décharge allant de quelque dizaines jusqu'à des milliers d'Ampère-heures [1].

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

Année	Auteurs	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	Volckmar	- 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 [2]. $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
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 [3].
1954	Storez	-L'ajout de l'arsenic pour améliorer la résistance à la corrosion de la grille [4].
1956	Bode et Voss,	- Nouvelle phase appelée alpha PbO <sub>2</sub> [5].
1957	Ruetschi et Cahan,	- confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO <sub>2</sub> (alpha et bêta) [6].
1968	Duisman et Giaouque Beck et Wynne	-Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation. [7-10].

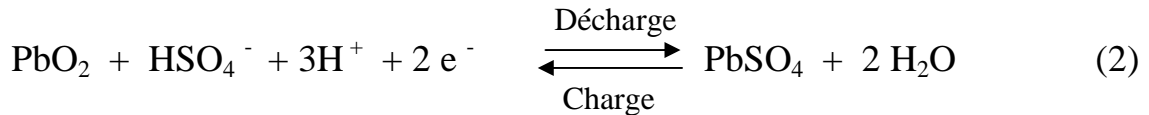
Le peroxyde de plomb PbO<sub>2</sub> constitue la matière active positive et le plomb spongieux Pb forme la matière active négative.

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

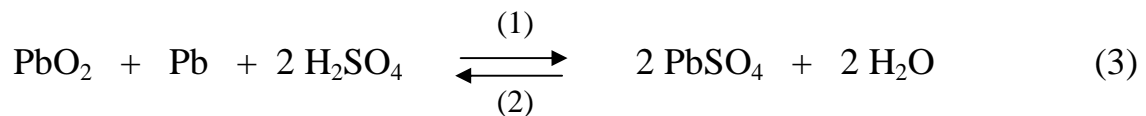
à l'électrode négative :



à l'électrode positive:



La réaction globale s'écrit comme suit:



## I -2) Fabrication industrielle des plaques positives de l'accumulateur au plomb

Le processus technologique de fabrication des électrodes de l'accumulateur au plomb comporte quatre étapes. Chaque étape nécessite un contrôle judicieux des conditions opératoires pour avoir une électrode de bonne performance.

### I -2-1) Préparation de la grille

La grille est l'élément de base dans la fabrication des électrodes positives et négatives, elle joue le rôle de support mécanique pour la masse et de conducteur électrique, plusieurs recherches ont montré que la nature de l'alliage de la grille influe sur le comportement de la masse positive au cours des cycles charge-décharge de l'accumulateur au plomb [11-17]. Plusieurs types de grilles ont été étudiées [18] et plusieurs alliages de plomb ont été proposés dans le but d'améliorer leurs propriétés électriques et mécaniques [19, 20]. La plus part des grilles fabriquées de nos jours sont des alliages Pb-Sb, Pb- Ca [21-24] ou Pb-Ca-Sn [25-27]. Plusieurs travaux ont montré que l'addition d'étain dans la grille diminue la vitesse de corrosion [28-31]. Les batteries qui utilisent des grilles à base d'alliage Pb-Sb souffrent généralement du problème d'auto-décharge [32]. Ce phénomène a été vaincu en utilisant des grilles Pb-Ca néanmoins la fabrication de ce type de grille nécessite une technologie poussée et une atmosphère contrôlée [33].



**I -2-2) Préparation des plaques positives****a) Préparation de l'oxyde industriel ou poudre de plomb**

L'obtention d'oxyde de plomb se fait soit par une méthode de pulvérisation de plomb fondu soit par le procédé dit « ball milling » qui consiste à broyer à l'air des billes de plomb métallique, qui s'oxyde en PbO. Le produit obtenu, quel que soit le procédé, est considéré de qualité acceptable lorsqu'il est composé de 65 à 83% de PbO et de 17 à 35% de plomb métallique [34-36]. La quantité de plomb libre ne doit pas dépasser 35% sinon la matière active fabriquée sera peu réactive [36]. En industrie, la poudre ainsi obtenue est un mélange pulvérulent de particules dont le diamètre est inférieur à 50 µm composées au moyenne de 25 % de Pb et 75 % de α PbO ou oxyde rouge. La réaction est en fait une réaction d'oxydation exothermique, un refroidissement est nécessaire pour maintenir la température à 110 °C. La réaction d'oxydation s'écrit alors:

**b) Préparation de la pâte non formée**

La masse non formée est obtenue en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée puis à une solution d'acide sulfurique de densité 1.40 g.cm<sup>-3</sup>. Divers additifs pour la masse non formée positive ont été étudiés [37-41] tels que l'addition du CaSO<sub>4</sub> [37, 38], le Phosphate [39], le carboxylmethyl [40,41],....etc..., mais n'ont pas été utilisés à grande échelle dans la fabrication des plaques. Abdulazim a étudié [42] l'influence des additifs tels que les oxydes d'arsenic, d'antimoine et de phosphore sur les performances électriques de la plaque positive formée et a conclu que les deux premiers favorisent la formation de α PbO<sub>2</sub>. Chen [43] a montré que l'addition de 0.01 à 0.05M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à la pâte non formée cuite diminue la taille des grains de α et β PbO<sub>2</sub> avec l'amélioration de la capacité de la masse positive et la durée de vie de la batterie. Deux brevets [44, 45] rapportent que l'addition du manganèse et/ou du chrome augmente la durée de vie de la plaque positive. Une bibliographie détaillée sur les additifs dans les plaques positive et négative a été établie par Burbank [46] et ses

collaborateurs ainsi par Hampson et Lakeman [47], Mahato [48-50] et D. Pavlov *et al.* [51]. Récemment ils ont montré que l'addition du polyvinylsulfonate à la masse positive augmente les performances de la batterie [52, 53].

Au cours du mélange, plusieurs réactions complexes ont lieu et donnent naissance à une masse consistante composée de Pb, PbO, PbSO<sub>4</sub>, PbO.PbSO<sub>4</sub> et 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O [54-58]. La composition de la masse dépend de la qualité de la poudre de plomb de départ, du temps de mélange, du rapport acide/oxyde et de la température de malaxage [57-59]. Ainsi Pavlov et ses collaborateurs [60] ont obtenu un mélange de 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O, 4 PbO. PbSO<sub>4</sub> et PbO. PbSO<sub>4</sub> en préparant une pâte à 80 °C avec une quantité d'acide supérieure à 10 %, par contre Bode et Voss [61] ont montré que seul 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O se forme pour une température de mélange inférieure à 80 °C et une teneur d'acide comprise entre 3 et 8 %. A l'équilibre [55, 62] les phases majeures qui constituent la masse non formée sont  $\alpha$  PbO,  $\beta$  PbO et 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O.

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

### c) Empâtage des grilles

La pâte obtenue est appliquée par pression sur les grilles en alliage de plomb. Les plaques sont ensuite séchées sous air à une température de 240 °C.

### 1-2-3) Mûrissage des plaques

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

Selon J.C Barnes et ses collaborateurs [55] cette étape a pour buts:

- 1- Obtenir une masse plus consistante qu'elle l'était auparavant.
- 2- réduire la teneur en Pb métallique par conversion en PbO, cette réaction exothermique est catalysée par la vapeur d'eau.
- 3- oxyder superficiellement la grille qui se couvre d'une couche de PbO jouant le rôle de liant entre la grille et la masse non formée.
- 4- augmenter la porosité de la masse pour faciliter la diffusion de l'acide.

L'humidité résiduelle joue un rôle capital dans la détermination de la vitesse d'oxydation du plomb libre contenu dans la masse [63].

La qualité et la quantité de sulfates basiques ainsi obtenus sont largement dépendantes des conditions en température et en humidité relative lors du mûrissage. La température de curing en particulier, détermine la composition de la pâte. A température et humidité normales, la masse contient principalement du Pb, du 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O et du PbO. PbSO<sub>4</sub>. Pour des températures supérieures à 70 °C et sous atmosphère humide [61, 64-70], le sulfate tétrabasique 4 PbO. PbSO<sub>4</sub> prédomine.

Des études faites par A. Sahari et L. Zerroual et J.S. Chen et L.F. Wang [71, 72] ont montré que le type de curing influe sur l'état de surface de l'électrode notamment sur sa porosité et affecte la capacité de la masse positive formée.

#### 1-2-4) Formation des plaques

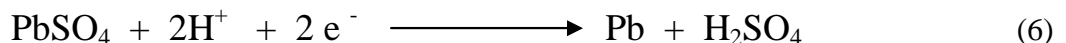
Les plaques mûries subissent l'opération dite de « formation » qui a pour but de transformer les pâtes en matières actives positives et négatives par électrolyse dans l'acide sulfurique de densité 1.05 g.cm<sup>-3</sup>. Les plaques sont soumises à un programme de charge qui varie selon le type de plaques.

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

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



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



Actuellement l'obtention du bioxyde de plomb dans la masse active positive nécessite des réactions d'oxydation électrochimique de certains précurseurs produits chimiquement lors de la préparation de la pâte. Comme le volume molaire de PbO<sub>2</sub> est petit en comparaison avec celui des précurseurs, la formation électrochimique favorise l'augmentation de la porosité de la masse active.

Des études faites par D.Pavlov et V.Iliev et D. Pavlov *et al.*[73, 74] ont montré que la formation de la plaque positive a pour but de produire une masse à grande surface spécifique, riche en β PbO<sub>2</sub>. Le précurseur dans ce type de plaque est généralement le

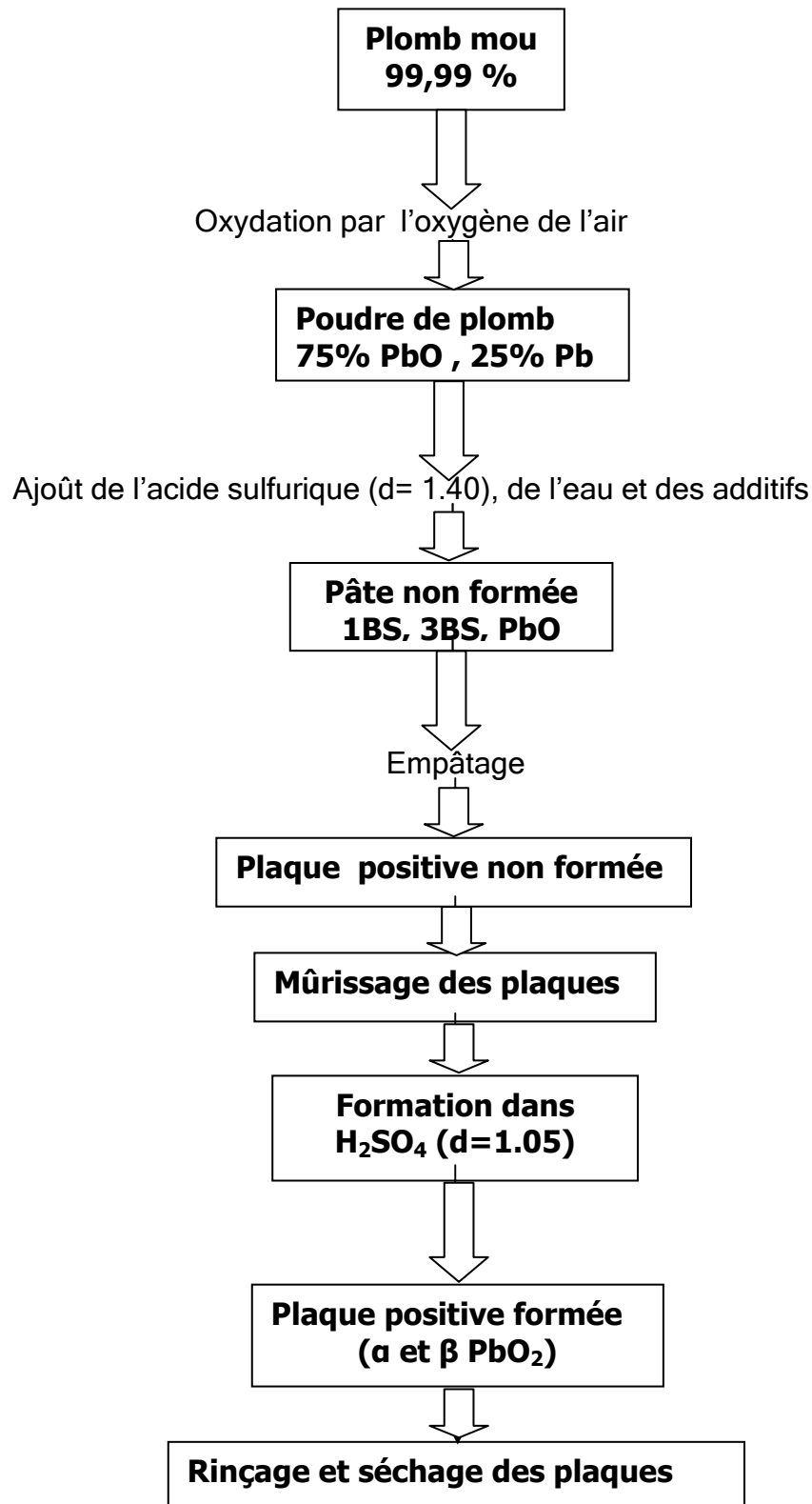
sulfate tribasique de plomb et quelquefois le sulfate tétrabasique de plomb [75-77]. Si ce dernier est présent dans la masse en grande quantité, une immersion dans l'électrolyte avant formation est nécessaire pour minimiser la quantité de ce produit qui se transforme par la suite en sulfate tribasique hydraté  $3 \text{ PbO} \cdot \text{ PbSO}_4 \cdot \text{ H}_2\text{O}$  [78].

Durant la formation, la concentration de l'électrolyte augmente jusqu'à atteindre une densité de  $1.29 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ceci est dû à l'augmentation de la concentration en ions sulfates provenant de la décomposition des différents types de variétés de sulfate de plomb. La composition de la masse dépend de la densité d'acide, de la température et de la densité de courant de formation.

Plusieurs études ont montré que la formation de  $\text{PbO}_2$  commence à proximité de la grille et se propage à la surface de la masse [73, 79-82], c'est-à-dire elle se fait de l'intérieur vers l'extérieur de la plaque, par contre une oxydation de la plaque dans une solution  $0.7 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  a montré que la progression de la couche de  $\text{PbO}_2$  se fait de l'extérieur vers l'intérieur de la plaque [81, 82].

La surface spécifique de la masse positive varie généralement de  $2$  à  $7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [83]. Les techniques d'analyse thermogravimétrique et différentielle couplées avec la méthode de la diffraction des rayons-X ont permis d'identifier les phases intermédiaires obtenues au cours de la dégradation thermique de  $\text{PbO}_2$ . Ainsi plusieurs résultats concernant les décompositions thermiques de  $\text{PbO}_2 \alpha$  et  $\beta$  ont été publiés par plusieurs auteurs [84-89], l'étude de  $\text{PbO}_2$  par R.M.N et par ATD, a révélé la présence dans la structure cristalline de deux types d'hydrogène liés. Le premier attribué à la présence d'eau, le second plus actif existe sous forme de groupements hydroxyles dans  $\text{PbO}_2$  qui est non stoechiométrique.

La figure (I-1) donne un schéma représentatif des différentes étapes de préparation industrielle des plaques positives de l'accumulateur au plomb.



**Figure I-1** : Schéma représentatif des étapes de fabrication de la plaque positive.

### **I-3) Généralités sur le plomb et ses composés**

#### **I-3-1) Le plomb et ses oxydes**

##### **I-3-1-1) Le plomb :**

C'est le 36<sup>ème</sup> élément constituant l'écorce terrestre ; les minéraux les plus importants sont l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ), la Cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), la Cotonite ( $\text{PbCl}_2$ ), la Crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ), la Galène ( $\text{PbS}$ ), la Litharge  $\text{PbO}$ , le Minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , la Penfield  $\text{PbCl}_2(\text{OH})$ , la pyromorfite  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , la Raspite  $\text{PbWO}_4$ , et la Vanadinite  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  [90].

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVa) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ( $a = 4.939 \text{ \AA}$ ). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à  $327.46 \text{ }^\circ\text{C}$  et sa température d'ébullition avoisine les  $1726.39 \text{ }^\circ\text{C}$ , le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptibles de prendre les valences +2, +3 et +4 [91].

##### **I-3-1-2) les métaplombâtes ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$ )**

$\text{Pb}_2\text{O}_3$  de couleur rouge orangée ou poudre noire se décomposent à  $360^\circ\text{C}$  environ pour former le minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

##### **I-3-1-3) L'oxyde de plomb rouge ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )**

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  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  se décompose à  $500^\circ\text{C}$  et fond à  $830^\circ\text{C}$ .

##### **I-3-1-4) Le monoxyde de plomb**

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

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature

internationale, on appelle  $\alpha$  la variété quadratique, de couleur rouge et  $\beta$  la variété orthorhombique de couleur jaune [92]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5°C. Lors d'un refroidissement la transformation de  $\beta$  PbO  $\rightarrow$   $\alpha$  PbO est très lente et la variété  $\beta$  reste à l'état métastable dans un large domaine de température [93].

La variété  $\alpha$  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-2) et (I-3).

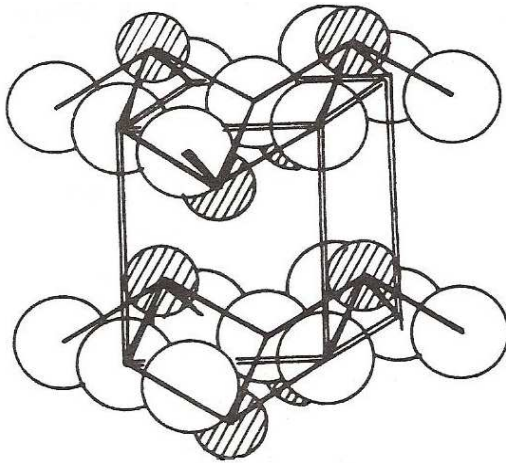


Figure I-2 : Structure tétragonale de  $\alpha$  PbO.

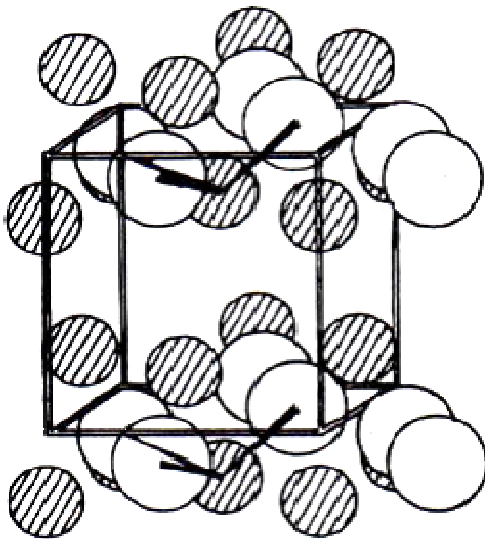


Figure I-3: Structure orthorhombique de  $\beta$  PbO.

### I-3-1-5) Le bioxyde de plomb PbO<sub>2</sub>

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  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> la deuxième est quadratique ou  $\beta$  PbO<sub>2</sub>, 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 [94], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [95] a montré que la concentration des porteurs de charges pour  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> est plus grande que celle pour  $\beta$  PbO<sub>2</sub>. Il en découle que la conductibilité spécifique de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase  $\beta$ . Palmoer [92] a mesuré la résistivité de  $\beta$  PbO<sub>2</sub> 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 [96] trouve une valeur de résistivité égale à  $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

PbO<sub>2</sub> est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO<sub>2</sub>, la faible stabilité thermique de PbO<sub>2</sub>, qui se décompose dès 400°C sous pression d'oxygène d'une atmosphère en minium Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [91].

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 [19]. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport  $\alpha / \beta$  PbO<sub>2</sub> existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que  $\alpha$  PbO<sub>2</sub>, est un bon conducteur électronique et que  $\beta$  PbO<sub>2</sub> l'est beaucoup moins, par contre il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase  $\alpha$ .

Les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> sont plus grand par rapport à ceux de  $\beta$  PbO<sub>2</sub>, par contre la surface de  $\beta$  PbO<sub>2</sub> est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase  $\alpha$  [97].

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<sub>4</sub> non conductrice électronique à l'interface masse / électrode.
- au mauvais contact entre les particules de la masse active provoquée par la formation progressive de cette substance non-conductrice.

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb présentes dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par les méthodes de diffraction R-X [98] ou diffraction des neutrons [99-101].

#### a) Structure de $\alpha\text{PbO}_2$ :

La forme  $\alpha\text{PbO}_2$  a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [102] puis identifiée par Zaslavskii *et al.* [103], 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<sub>2</sub> par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O<sup>2-</sup> (voir figure I-4). Weiss [104] 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 >>.

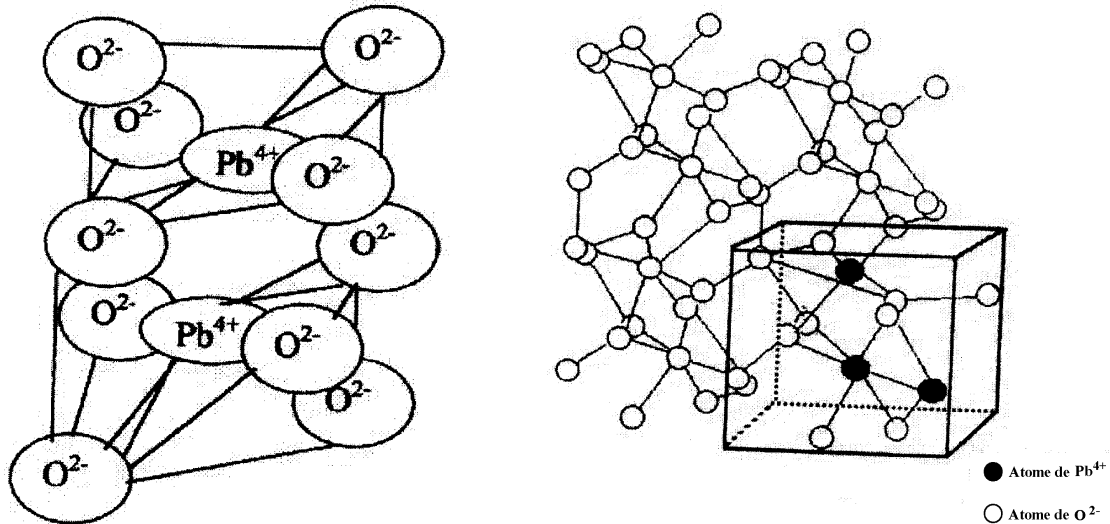


Figure I-4 : Schéma représentatif de la structure de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$ .

Les mécanismes de formation de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  dans la plaque positive ont été le sujet de plusieurs recherches. Le premier mécanisme d'après Pavlov [81, 82] 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 Guillon [79, 105]  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  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  $\text{PbO}_2$  par maille (voir figure I-5). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [106] attribuent aux paramètres  $a$  et  $c$  définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes :

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

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

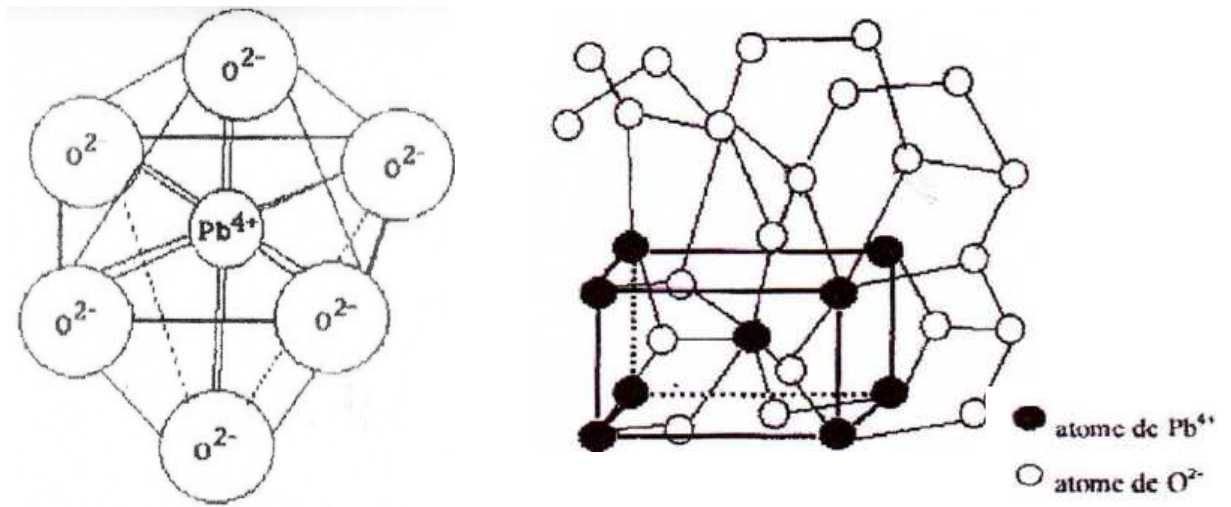


Figure I-5 : Schéma représentatif de la structure de  $\beta$   $\text{PbO}_2$ .

Une description détaillée de la texture de la matière active positive est proposée par Pavlov et Dimitrov [107, 108] est présentée sur la figure I-6.

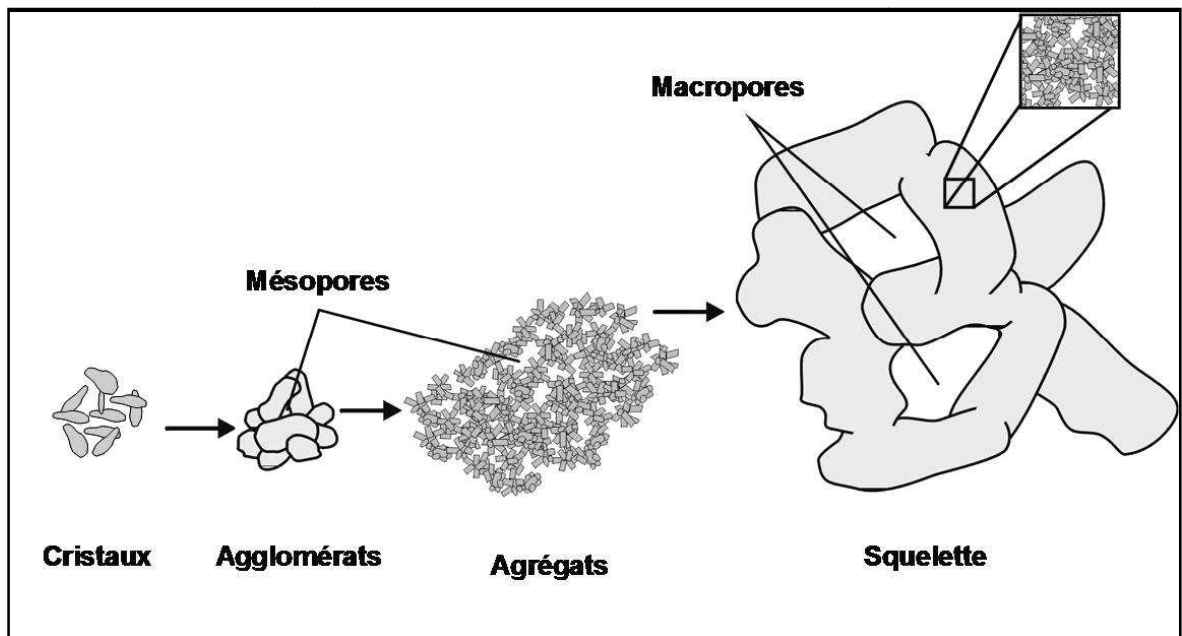


Figure I-6: Schéma de la texture de la matière active positive.

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de  $\text{PbO}_2$ , qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [109].

La figure I-6 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  $\text{PbO}_2$ .
  - 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 [109].
  - 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  $\text{PbSO}_4$ .
  - Le squelette d'agrégats assure quant à lui la tenue mécanique de la matière active et la conductivité électronique [108,109].

### **I-3-1-5-a) Activité électrochimique du bioxyde plomb**

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge-décharge a été liée depuis longtemps [110] à la diminution des espèces hydrogénés dans  $\text{PbO}_2$  entraînant ainsi une transformation de la forme active de  $\text{PbO}_2$ , 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 [111] d'établir l'existence des espèces protonées au sein du réseau cristallin de  $\text{PbO}_2$ .

En fonction de ces résultats, ils ont proposé le modèle dit «hydrogen- loss » où il a été suggéré que la perte de réactivité de  $\text{PbO}_2$  est liée à la perte d'hydrogène est par conséquent une perte de capacité s'établit dans l'accumulateur.

En 1983, Moseley *et al.* [112] ont confirmé par des études de diffraction inélastique de neutrons, et de microscopie électronique à balayage que  $\text{PbO}_2$  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  $\text{OH}^-$ .

Boher *et al.* [113] 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  $\text{PbO}_2$  préparé par voie électrochimique dont les protons sont bien répartis.

En 1987 et sur la base des résultats obtenus par Caulder et Simon [111], Hill et Jessel [114] 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 [88,113-117]. 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  $\text{PbO}_2$  préparées par voie électrochimique [87, 115, 118].

D.Pavlov [87, 119] a conclu que la structure de la masse positive est partiellement cristalline est qu'elle est composée de zones cristallines et de zones hydratées (gel). Ces dernières sont des chaînes polymériques constituées par des octaèdres hydratés de conduction mixte électronique et protonique et la dépendance de la capacité de la masse active positive avec sa structure passe par un maximum. Ce dernier est déterminé par le maximum de conductivité électronique et protonique du système «cristal-gel ».

D'autres études récentes [88, 89, 120, 121] montrent que les variétés  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  présentent un déficit d'oxygène compensé par des ions  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{PbO}_2$ . Une faible perte de capacité est obtenue à la fois pour  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$ , elle est plus accentuée dans le cas de  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ .

Une distinction a été faite entre les différentes formes d'existence des espèces protonnées dans  $\text{PbO}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$ . Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer différents formalismes.

- L'une des premières écritures de la formule chimique de  $\text{PbO}_2$  a été proposée par Pohl et Rickert [122], pour eux la déficience en  $\text{O}^{2-}$  est compensée par les molécules d'eau selon :  $\text{PbO}_{2-\delta} \cdot \delta \text{H}_2\text{O}$ ,  $\delta$  étant l'écart à la stœchiométrie.

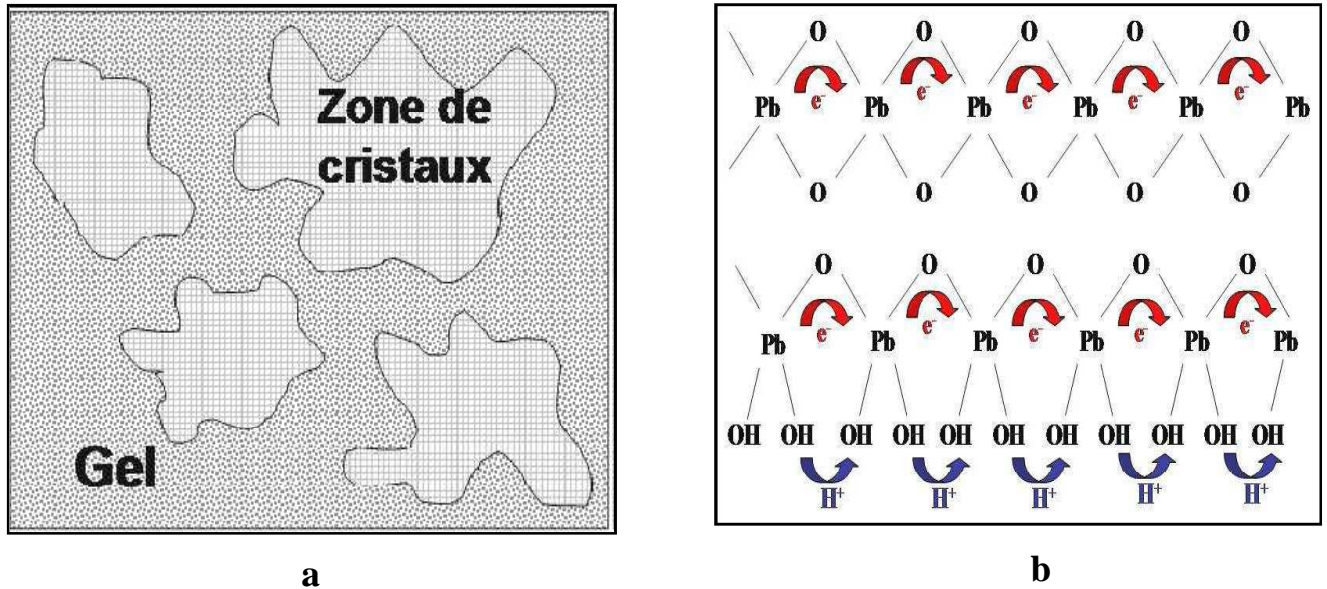
- L'équipe dirigée par Boher [123] propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre  $\text{PbO}_{2-x}(\text{OH})_y$  et  $\text{PbO}_{2-x}(\text{H}_2\text{O})$ .

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  $\text{PbO}_2$  par différents éléments chimiques dans le but d'améliorer les propriétés électrochimiques.

Nous présenterons ici le modèle cristal-gel proposé par Pavlov [124] et le modèle de « Kugelhaufen » introduit par Winsel [125].

#### \* Le modèle cristal-gel

D'après ce concept « cristal-gel », la matière active et la couche de corrosion sont composées de structure  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  et de zones gel constituées de chaînes de polymères linéaires hydratées de type  $\text{PbO}(\text{OH})_2$ , dont une représentation est proposée sur la figure I-7a.



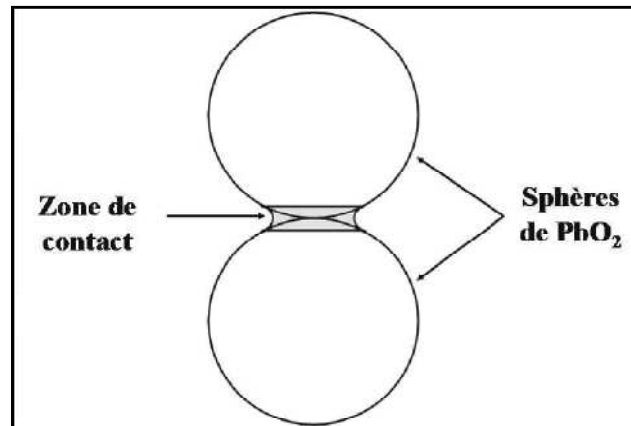
**Figure I-7 :** Représentations schématiques du modèle cristal-gel. a) la texture de matière active positive et b) la conduction électronique et protonique dans la zone hydratée [126].

Les réactions de charge-décharge de  $PbO_2$  ont lieu dans les zones gel [127]. Les électrons et les protons se déplacent le long des chaînes polymères en maintenant l'électro-neutralité dans les zones gel comme le montre la figure I-7b. Les zones gel assurent donc la conduction électronique et protonique dans la matière active.

#### \* Le modèle de Kugelhaufen

Dans ce modèle, la matière active positive, habituellement considérée comme un agrégat poreux de cristaux individuels de  $PbO_2$  fermement soudés les uns aux autres, est assimilée à un ensemble de sphères jointives.

Les agrégats forment une structure électriquement conductrice, comme le montre la figure I-8. La conductivité et la réactivité de l'électrode sont déterminées par le nombre et la taille des zones de contact entre les sphères adjacentes.



**Figure I-8:** Représentation schématique des deux sphères jointives en une zone de contact.

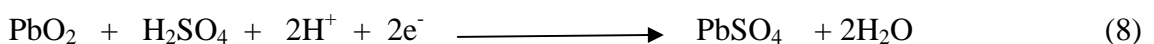
Ce modèle est basé sur la différence de potentiel électrochimique existante entre les sphères et les zones de contact liées à une déviation dans la stoechiométrie de  $\text{PbO}_2$  dans chaque zone ( $\text{PbO}_{2-\delta}$ ).

Selon Winsel [125], les zones de contact entre les sphères sont thermodynamiquement plus stables et sont protégées lors de la réduction de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$  qui s'opère préférentiellement sur la surface des sphères.

### I-3-1-5-b) Comportement de $\alpha$ et $\beta$ $\text{PbO}_2$ 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  $\text{PbO}_2$  la plus généralement admise en ce milieu s'écrit :

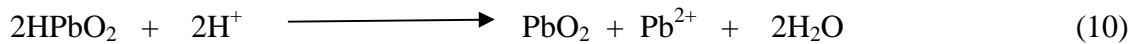


Cette réaction simple, cache une réalité plus complexe. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer les étapes élémentaires de ce processus de réduction.



Notons que Guyen et Chartier [128] ont montré qu'au cours des cycles charge-décharge dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8N, la variété  $\beta$  initialement pure se transforme en  $\alpha$ . Cette transformation est responsable de l'augmentation de la capacité. La présence de la variété  $\alpha$  facilite ainsi le processus de croissance de  $\beta$   $\text{PbO}_2$  au cours de la décharge.

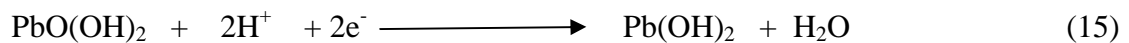
Takehera *et al.* [129] ont proposé pour la variété  $\beta$   $\text{PbO}_2$  le mécanisme suivant :



Garche [130] propose d'une façon générale le mécanisme suivant :



Selon Pavlov *et al.* [131], durant la décharge de la plaque positive, on a la réduction de  $\text{PbO}(\text{OH})_2$  contenu dans la zone gel en  $\text{PbSO}_4$ . En premier lieu la réaction suivante a lieu selon:

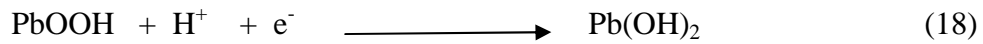


La seconde est une réaction chimique entre  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pour donner la formation de  $\text{PbSO}_4$  selon:



Fitas *et al.* [132] propose un mécanisme avec deux réactions électrochimiques chacune à un électron selon :





Dans un autre travail récemment publié par Fitas *et al.* [121] ont montré que le départ de l'eau de structure diminue la capacité de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  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  $\text{PbO}_2$ .

### I-3-2) Les sulfates de plomb

#### I-3-2-1) Le sulfate tribasique de plomb (3BS)

La structure cristalline du sulfate tribasique de plomb (3 Pb.  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) noté 3BS a été déterminée par combinaison de la diffraction des rayons-X et la diffraction neutronique [34, 133]. Les paramètres de la maille sont:

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

La structure peut être représentée par deux types de couches. (a) la première sous forme de réseaux hexagonaux de Pb et (b) la deuxième est similaire à la première mais avec  $\frac{1}{2}$  de Pb remplacé par un nombre égal de soufre et d'hydrogène. Ces couches sont empilées dans la séquence ...BAABAABA... Les unités structurales peuvent être identifiées dans le PbO tétragonal et orthorhombique qui sont aussi présents dans le sulfate tribasique de plomb et fournissent une base commune pour relier les structures (Figure I-9 et 10) [133].

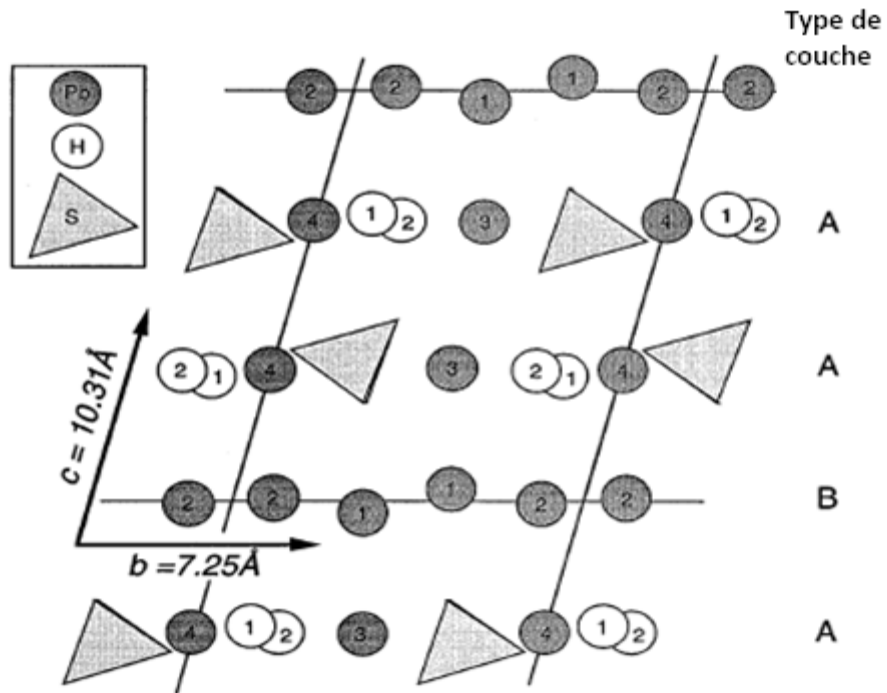


Figure I-9 : Projection des cations ( Pb,S ,H) en parallèle dans une structure d'ordre BAABAA

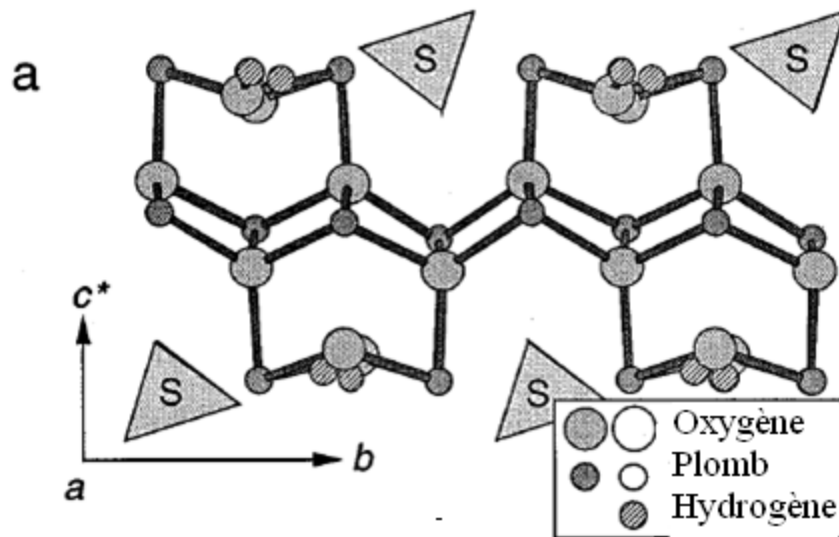


Figure I-10: Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de  $(3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

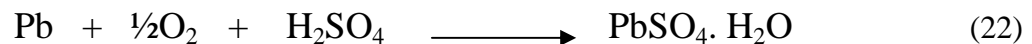
Selon les travaux de la littérature [134-139] l'obtention de 3BS à partir d'une pâte industrielle ou à partir des sels de plomb pur est difficile.

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.

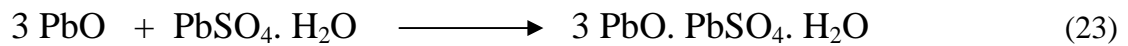
Une étude cristallographique par diffraction R-X faite par L.Zerroual *et al.* [58] sur les pâtes d'oxydes et sulfates basiques de plomb préparées à 35 °C par acidification de PbO par une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a montré la présence de :

- cristaux de sulfates de plomb tribasique hydraté 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O.
- cristaux de sulfates de plomb monobasique PbO. PbSO<sub>4</sub>.
- Deux variétés d'oxydes de plomb α et β PbO.

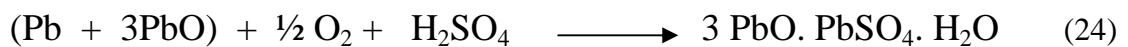
Il a été montré par de nombreux travaux [105, 140-142], que la poudre de plomb industrielle est une phase homogène de particules de plomb partiellement oxydées en surface, et que le 3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O est le produit de base dans la masse positive non formée. C'est de ce composé que vont dépendre le rapport α / β PbO<sub>2</sub> 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 :



### I-3-2-2) Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS)

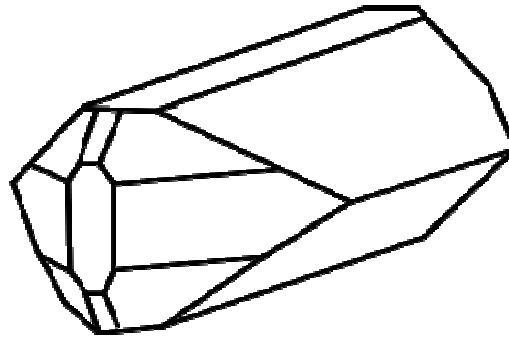
En industrie le sulfate tétrabasique de plomb ou  $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  noté 4BS est obtenu à des températures supérieures à  $80^\circ\text{C}$ . En fait, un certain nombre de méthodes ont été développées pour la préparation des plaques positives à base de 4BS afin d'augmenter la capacité fournie par la batterie et donner une durée de décharge importante [69, 75, 76, 143-148]. Comme la taille des cristaux de 4BS est grande, ceci nécessite un temps de formation plus grand par rapport au 3BS, plusieurs auteurs [68, 72, 150-153] ont pensé à l'immersion prolongée de 4BS dans l'acide sulfurique afin de permettre la sulfatation des cristaux de 4BS.

Récemment Pavlov et Ruevscki [154] 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  $95^\circ\text{C}$ , 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  $\mu\text{m}$ . Selon M. Gruz- Yusta *et al.* [155] le sulfate tétrabasique de plomb ( $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) peu être préparé à partir d'une suspension aqueuse d'oxyde de plomb en employant une méthode hydro-thermique simple. Ils ont préparé des petites particules de 4BS de taille uniforme.

### I-3-2-3) Le sulfate de plomb

L'Anglésite est un minéral composé de sulfate naturel de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ), cristallisant dans le système orthorhombique, avec quatre groupements  $\text{PbSO}_4$  par maille (voir figure I-11). C'est la seule variété signalée dans les fiches A.S.T.M. Les paramètres de maille correspondant à cette phase ont été déterminés par R. James et W. Woud [156], puis après affinés par M. Miyaque *et al.* [157]. 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, de couleurs blanches.

Le sulfate de plomb est obtenu par voie industrielle basée sur l'oxydation de la poudre de plomb par l'acide sulfurique de densité 1.28 [158]. La transformation de ce dernier en  $PbO_2$  et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée par Zhigang Yan et Xinguo Hu [159].

Le  $PbO_2$  obtenu par oxydation de  $PbSO_4$  a une grande porosité par ce qu'il présente la plus faible densité  $6.32 \text{ g.cm}^{-3}$  et le plus grand volume molaire  $48.2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  dans tous les composés de plomb (tableau IV-1) [160].

**Tableau I-2 :** Densités et volumes molaires des composés de plomb.

Composés de plomb	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	volume Molaire ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$PbSO_4$	6.32	48.2
$PbO \cdot PbSO_4$	7.02	38.0
$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	6.50	38.0
$PbO_2$	9.375	25.15
Pb	11.34	18.27

La figure (I-12) montre le diagramme tension – pH en présence d'ions sulfates, publié par Armstrong *et al.* [64]. D'après ce diagramme l'obtention des sulfates basiques de

plomb dépend essentiellement du pH. Nous remarquons aussi que la variété  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  est stable en milieu basique tandis que la variété  $\beta$   $\text{PbO}_2$  est stable en milieu acide, un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire.

Lam *et al.* [161] ont démontré que les cristaux de 3BS se convertissent par réaction chimique en  $\text{PbSO}_4$  qui s'oxyde électrochimiquement en  $\beta$   $\text{PbO}_2$ . Des travaux effectués par L. Zerroual *et al.* [57] montrent que l'origine de  $\beta$   $\text{PbO}_2$  est la conversion anodique de  $\text{PbSO}_4$  anhydre alors que l'origine de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  c'est le  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lié initialement aux cristaux de 3BS.

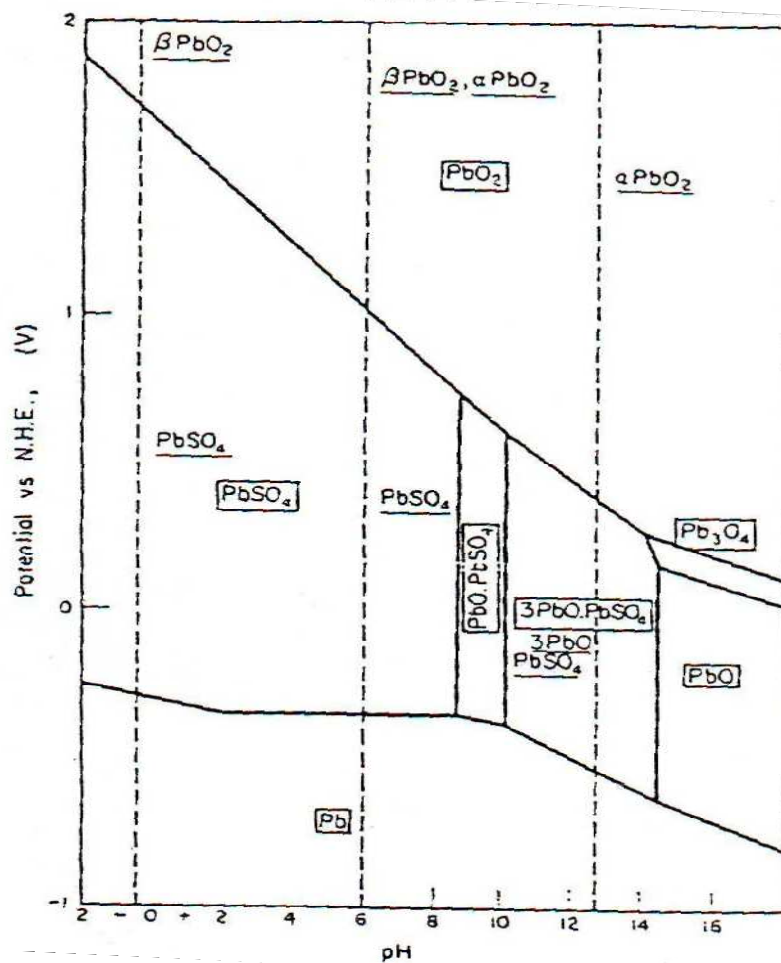


Figure I-12: Diagramme tension – pH du plomb en présence des ions sulfates [64].

#### I-4) Processus thermodynamique de la formation de la masse active positive

Les réactions électrochimiques qui ont lieu au cours de la formation de la pâte positive formée peuvent être représentées par les équations suivantes :  $E_{th}$  représente le potentiel d'équilibre de la réaction à 298.15 K [162].



$$E_{th} = 1.685 - 0.118 \text{ pH} + 0.029 \ln a(\text{SO}_4^{2-})$$



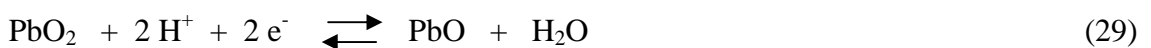
$$E_{th} = 1.628 - 0.118 \text{ pH} + 0.029 \ln a(\text{HSO}_4^-)$$



$$E_{th} = 1.468 - 0.088 \text{ pH} + 0.015 \ln a(\text{SO}_4^{2-})$$



$$E_{th} = 1.325 - 0.074 \text{ pH} + 0.007 \ln a(\text{SO}_4^{2-})$$



$$E_{th} = 1.107 - 0.059 \text{ pH}$$

Tous les potentiels d'équilibre sont référés à une électrode normale à hydrogène. Les réactions ci-dessus comportent des composés de plomb bivalent (PbO et PbSO<sub>4</sub>). Plus la quantité de PbO dans la pâte augmente, plus le potentiel de son oxydation en PbO<sub>2</sub> est plus négatif. La pâte cuite (pâte positive non formée) après immersion contient un mélange de 3BS, 1BS et PbSO<sub>4</sub>, l'oxydation de la pâte commence d'abord par l'oxydation de PbO puis les sulfates basiques de plomb. Lorsque le taux des composés de départ diminue, le potentiel des plaques positives augmente jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel d'équilibre de PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>, à ce moment le PbSO<sub>4</sub> commence à s'oxyder.



---

*Références bibliographiques*

- [1] David Linden, Thomas B. Reddy, Handbook of batteries, 3 ed. 2002, ISBN: 0-444-50746-9.
- [2] J.H. Gladstone, A. Tribe, Nature, 25 (1882) 221.
- [3] H.E. Haring, U.B. Tomas, Trans. Electrochem. Soc., 68 (1935) 293.
- [4] H. Stoerz, Brevets Américains N° 2678340 (1953) et N° 2678341 (1954).
- [5] H. Bode, E. Voss, Z. Elektrochem, 60 (1956) 1053.
- [6] P. Ruetschi, B.D. Cahan, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [7] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans. Faraday. Soc., 50 (1954) 136.
- [8] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans. Faraday. Soc., 112 (1965) 1133.
- [9] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones, Trans. Faraday. Soc., 55 (1959) 331.
- [10] J.A. Duisman, W.F. Giauque, J. Phys. Chem., 72 (1968) 562.
- [11] J. Burbank, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1112.
- [12] A. F. Hollenkamp, K.K. Constanti, M.J. Koop, L. Apateanu, M. Calabek, K. Micka, J. Power Sources, 48 (1994) 195.
- [13] T.G. Chang, in: K.R. Bullock, D. Pavlov, (Eds.), Advances in Lead-acid Batteries, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1984.
- [14] H.K. Giess, K.R. Bullock, D. Pavlov (Eds.), Proc. Symp. Advances in Lead-Acid Batteries, Vol. 84-14, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1984) 241-251.
- [15] C. Brissaud, G. Reumont, J.P. Smaha, J. Foct, J. Power Sources, 64, (1997) 117.
- [16] D. Pavlov, A. Dakhouche, T. Rogachev, J. Power Sources 42 (1993) 71.
- [17] M. Kosai, S. Yasukawa, S. Osumi, M. Tsubota, J. Power Sources 67 (1997) 43.
- [18] A.C. Simon, S.M. Caulder, J.R. Pierson, Electrochem. Acta, 19 (1974) 739.
- [19] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, 1ed., ELSEVIER, 2004.
- [20] M. Dimitrov, D. Pavlov, J. Power Sources 93 (2001) 234-275.
- [21] R.F. Nelson, D.M. Wisdom, J. Power Sources, 33 (1991) 165-185.
- [22] E.E. Schumacher, G.M. Bouton, Metals & Alloys, 14 (1941) 865.
- [23] N.E. Bagshaw, Journal of Power Sources, 53 (1995) 25-30
- [24] G.W. Mao, J.G. Larson, P. Rao, Metall., 1 (1969) 399.
- [25] D. Pavlov, J. Electroanal. Chem., 118 (1981) 167-185.

- [26] H. Doering, J. Garche, H. Dietz, K. Wiesener, *J. Power Sources*, 30 (1990) 41–45.
- [27] D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 27–33.
- [28] R.D. Prengaman, *J. Power Sources*, 67 (1997) 267-287.
- [29] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, *J. Power Sources*, 50 (1994) 141-152.
- [30] Simon, N. Bui, N. Pebere, F. Dabosi, *J. Power Sources*, 53 (1995) 163-173.
- [31] R.D. Prengaman, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 1110-1116
- [32] A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources* 36 (1991) 567.
- [33] R.D. Prengaman, *Journal of Power Sources*, 78 (1999) 123-129
- [34] H. Bode, *lead-acid batteries*, Wiley-Interscience, New York (1977).
- [35] T.L. Blair, *J. Power Sources*, 73 (1998) 47.
- [36] G.L. Corino, R.J. Hill, A.M. Jessel, D.A.J. Rand, J.A. Wunderlich, *J. Power Sources*, 16 (1985) 141.
- [37] T. Rogachev, D. Pavlov, *J. Power Sources*, 64 (1997) 51.
- [38] C.S. Ramanathan, *J. Power Sources*, 35 (1991) 83.
- [39] E. Voss, *J. Power Sources*, 24 (1988) 171.
- [40] P.T. Moseley, *J. Power Sources*, 64 (1997) 47.
- [41] K. McGregor, *J. Power Sources*, 59 (1996) 31.
- [42] A. Abdul Azim, A.A. Ismail, *J. Applied. Electrochemistry*, 7 (1977) 119.
- [43] J.-S. Chen, *J. Power Sources* 90 (2000) 125-134.
- [44] B.P. Varna, *Brevet Américain N°4230779* (1980).
- [45] B.P. Varna, *Brevet Américain N°4295940* (1981).
- [46] J. Burbank, A.C. Simon, E. Willihnganz, ed.P. Delahay, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 8 (1971) 157.
- [47] N.A. Hampson, J.B. Lakeman, *J. Power Sources*, 6 (1981) 101.
- [48] B.K Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1663.
- [49] B.K Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1679.
- [50] B.K Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1416.
- [51] D. Pavlov, M. Dimitrov, G. Petkova, H. Geiss, C. Gnehm, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2919.
- [52] L.T. Lam, H. Ceylan, N.P. Haigh, J.E. Manders, *J. Power Sources*, 107 (2002) 155.
- [53] L.T. Lam, O.V. Lim, N.P. Haigh, D.A.J. Rand, J.E. Manders, D.M. Rice, *J. Power Sources*, 73 (1998) 36.
- [54] J. Perkins, *Mater. Sci. Eng.* 28 (1977) 167.

- [55] J.C. Barnes, R.T. Mathieson, ed. D.H. Collins, Batteries 2 Pergamon, London (1965) 41.
- [56] D. Pavlov, G. Papazov, E. Pashtavelova, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 854.
- [57] L. Zerroual, F. Tedjar, J. Guitton, A. Mousser, J. Power Sources, 41 (1993) 231.
- [58] L. Zerroual, N. Chelali, F. Tedjar, J. Power Sources, 51 (1994) 425-431.
- [59] H. Ozgun, L.T. Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, J. Power Sources, 52 (1994) 159.
- [60] D. Pavlov, G. Papazov, J. Applied. Electrochem., 6 (1976) 339.
- [61] H. Bode, E. Voss, Electrochem. Acta, 1 (1959) 318.
- [62] D. Pavlov, S. Ruevski and T. Rogachev, J. Power Sources, 46 (1993) 337-348.
- [63] R.H. Greenburg, F.B. Finnan, B.J. Agruss, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 47.
- [64] J. Armstrong, I. Dugdale, W.J. McCusker, J. Power Sources, 2 ed. D.H. Collins, Pergamon Press, Oxford (1968) 163.
- [65] A.C. Simon, D.H. Collins, ed., Batteries 2, Pergamon, London (1965) 63.
- [66] J. Burbank, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 10.
- [67] D. Pavlov, in : B.D. McNicol, D.A.J. Rand (Eds.), Power Sources for Electric Vehicles, Elsevier, Amsterdam, (1984) 269-293.
- [68] 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.
- [69] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Vallat-Joliveau, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, J. Power Sources, 72 (1998) 126-131.
- [70] D. Pavlov, Essentials of lead-acid batteries, SAEST, Karaikubi, 2006
- [71] A. Sahari, L. Zerroual, J. Power Sources, 32 (1990) 407.
- [72] J.S. Chen, L.F. Wang, J. Power Sources, 70 (1998) 269-275.
- [73] D. Pavlov, V. Iliev, J. Power Sources, 7 (1981/82) 153.
- [74] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov, E. Bashtavelova, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 854.
- [75] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, L. Torcheux, J.-M. Tarascon, A. Delahaye-Vidal, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3358.
- [76] L.T. Lam, H. Ozgun, L.M.D. Craswick, D.A.J. Rand, J. Power Sources, 42 (1993) 55.
- [77] D. Pavlov, E. Bashtavelova, J. Power Sources, 31 (1990) 243.
- [78] R. Varna, G. Cook et N.P. Yao, J. Electrochem. Soc., 118 (1981) 1165
- [79] J.R. Pierson, Electrochem. Technol., 5 (1967) 323.
- [80] N.E. Bagshaw, K.P. Wilson, Electrochim. Acta, 10 (1965) 867.

- [81] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 8.
- [82] D. Pavlov, G. Papazov, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2104.
- [83] E. Voss, J. Freundlich, D.H. Collins, ed., Batteries 2, Pergamon, London (1963) 73.
- [84] S.M. Caulder, A.C. Simon, J. Electrochem. Soc., 121 (1973) 1547.
- [85] D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevska, J. Power Sources, 19 (1987) 15.
- [86] I. Peterson, E. Ahlberg, J. Power Sources, 91 (2000) 137.
- [87] D. Pavlov, J. Power Sources, 40 (1992) 169.
- [88] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, J. Power Sources, 58 (1996) 225.
- [89] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, J. Power Sources, 85 (2000) 56.
- [90] Hand Book of Inorganic Chemicals Pradyot Patnaik, Ph.D ISBN 0-07-049439-8.
- [91] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982), New york.
- [92] P. Polmoer, Structural Chemistry, Kassel, PFA (1968) 254.
- [93] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [94]. W. Mindt, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1076.
- [95]. F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [96] U.B. Thomas, J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42.
- [97] P. Pascal, Nouveau traité chimie de chimie minérale, Tome VII, ed., Masson (1960) 618.
- [98] A. Bystrom, Ark. Kemi. Mineral. Geol., 20A, (1945) 11.
- [99] P. D'antonio, A. Santoro, Acta Cryst., B 36, (1980) 2394.
- [100] R.J. Hill, Mat. Res. Bull., 17 (1982) 769.
- [101] A. Santoro, P. D'antonio, S.M. Colder, J. Electrochem. Soc., 13 (1983) 1451.
- [102] Th. Katz, Ann. Chimie, 5 (1950) 5.
- [103] A. I. Zaslavskii, Yu. D.Kondrashov and S. S. Talkachev, Rappor. Akad. Nauk S.R., 75 (1950) 559.
- [104] E. Weiss, "Luminescence of  $Pb^{2+}$  ions," Phys. Star. Sol., 143 (1987) 131-133.
- [105] L. Zerroual, J. Guiton, Surf. And Coatings tech., 31 (1987) 253.
- [106] V. Arkel, R. Ferrar, Cristallographie des Métaux, Tome III, (1978).
- [107] M. Dimitrov, D. Pavlov, J. Power Sources, 93 (2001) 234.
- [108] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, J. Power Sources, 141 (2005) 316.
- [109] D. Pavlov, L. Bogdanova, J. Electrochem. Soc, 131 (1984) 1468.
- [110] A.Tvarusko, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 125.
- [111] S.M. Caulder, J.S. Murday., A.C. Simon, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1515.

- [112] P.T. Mosely, J.L. Hutchison, C.J. Wright, A.M. Burke, R.I. Hill, V. S. Rainrey, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 829.
- [113] P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarri, *J. Solid Statechem.*, 52 (1984) 146.
- [114] R.J. Hill, A.M. Jessel, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1326.
- [115] D.Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevsk, *J. Power Sources*, 19 (1987) 15.
- [116] A.C. Simon, S.M Caulder, J.T. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 461.
- [117] J. Yamashita, Y. Matsumaru, *J. App. Electrochem.*, 18 (1987) 1326.
- [118] D.Pavlov, I. Balcanov, T. Halachev, P. Rachev, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 3189.
- [119] D.Pavlov, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 3189.
- [120] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 64 (1997) 57.
- [121] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 158 (2006) 837-840.
- [122] P. Pohl, H. Rickert, *J. Power sources*, D.H.Collins, editor, academic, press, London, New York, 5 (1974) 15.
- [123] P.Boher, D.E.A., Ecole Centrale Paris, (1983).
- [124] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 42 (1993) 345.
- [125] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *J. Power Sources*, 30 (1990) 209.
- [126] A. Tokunaga, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando, *J. Electrochem. Soc*, 134 (1987) 525.
- [127] B. Monahov, D. Pavlov, A. Kirchev, S. Vasilev, *J. Power Sources*, 113 (2003) 281.
- [128] P. Chartier, N. Guyen, *J. Power Sources*, 13 (1984) 223.
- [129] Z. Takahira et K. Kanamura, *Elertochim. Acta*, 29, (1984) 1643.
- [130] J.Garche, *J.Power sources* 30 (1990) 47.
- [131] D. Pavlov, I. Balcanove, P. Rachev, *J. Electrochem. Sot.*, 134 (1987) 2390.
- [132] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 49.
- [133] I. M. Steele, J.J. Pluth, J. W. Richardson, *J. Solid State Chemistry*, 132 (1997) 173-181.
- [134] H.J. Küzel, *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, (1973) 110.
- [135] B.F. Mentzen, J. Bouix, *Internal Rep. CEAC*, June 1986.
- [136] F. Vallat -Joliveau, A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, *J. Power Source* 55 (1995) 97-100.

- [137] F. Vallat-Joliveau, A. Delahaye – Vidal, M. Figlarz and A. de Guibert, *J. Electrochem. Soc.*, 142, N° 8 (1995) 2710-2716.
- [138] H. Bode, E. Voss, *J. Electrochem. Acta*, 1 (1959) 318.
- [139] J.S. Benjamin. *Sci. Am.*, 234 (4) (1976) 40.
- [140] A. Sahari, Thèse de magister, U.F.A. Sétif (1990).
- [141] R. Fitas, Thèse Doctorat D'état, U.F.A. Sétif (1998).
- [142] L. Zerroual, Thèse Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, I.N.P. Grenoble (1985).
- [143] D. Pavlov, N.Kapkov, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 21.
- [144] I. Dreier, F. Saez, P. Scharf, R. Wagner, *J. Power Sources*, 85 (2000) 117.
- [145] R.V. Biagetti, M.C. Weeks, *Bell Syst. Tech. J.*, 49 (1970) 1305.
- [146] S. Laruelle, S. Grugeon-Dewaele, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, *J. Power Sources*, 77 (1999) 83.
- [147] D. Pavlov and N. Kapkov, *J. Power Sources*, 31 (1990)189.
- [148] L. Torcheaux, J.P. Vaurijoux , A. de Guibert., *J. Power Sources*, 64 (1997) 81-89.
- [149] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 46 (1993) 171.
- [150] K.R. Bullock, B.K. Mahatoand W.J. Wruck, *J. Electrochem. Sot.*, 138 (1991) 3545.
- [151] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, *J. Electrochem.*, 119 ( 1972) 8.
- [152] D. Pavlov, E. Bashtavelova, *J. Power Sources*, 31 ( 1990) 243.
- [153] B. Culpin, *J. Power Sources*, 25 (1989) 309.
- [154] D.Pavlov, S. Ruevski, *J. Power Sources*, 95 (2001)191-202.
- [155] M. Gruz- Yusta, J. Morales, L. Sanchez, *J. Power Sources*, 157 (2006) 579-583.
- [156] R. James, W. Woud, *Proc. R. Soc, Ser. A*, 109 A 598, London (1925).
- [157] M. Miyake, *Am. Mineral*, 64 (1978) 506.
- [158] D. Zhongxu, W Dihua, Study of lead carbonate as lead / acid battery electrode, *Dianchi* 4 (1999) 169–170.
- [159] Z. Yan, X. Hu, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 402-405.
- [160] Z. Songran, *Handbooks of Accumulators*, Tianjin College Press, Tian, (1998), p. 189.
- [161] L.T. Lam, A.M. Vecchio- Sadus, H. Ozgun, D.A.J Rand, *J. Power Sources*, 38 (1992) 87.
- [162] P. Rüttschi, R. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 1323.



# *CHAPITRE II*

**Procédure expérimentale et Techniques de  
caractérisations physico-chimiques et  
électrochimiques**



## Chapitre II

### Procédure expérimentale et Techniques de caractérisations physico- chimique et électrochimique

#### II-1) Etude expérimentale

Notre étude porte sur des plaques industrielles (plaques positives non formées cuites de dimensions 124 mm x 134 mm x 1.8 mm à base de  $(3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O})$  noté 3BS fournies par la société ENPEC (\*).

Cette pâte est préparée à 35°C en mélangeant une poudre de plomb industrielle composée de 72 % de PbO et 28 % de Pb avec de l'eau et l'acide sulfurique 1.40 selon un rapport acide / oxyde égal à 5%.

La préparation des sulfates basiques de plomb à partir d'oxyde pur et leur oxydation en milieu sulfurique a été l'objet de plusieurs publications [1-14]. Ces sulfates présentent des caractéristiques physico-chimiques qui dépendent du mode de préparation, de la température, de la variété d'oxyde utilisée, et du pH du milieu.

##### II-1-1) Préparation des masses non formées

Les échantillons qui sont préparés par immersion prolongée de la pâte non formée dans des solutions d'acide sulfurique de densité 1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$  pendant des temps variant de 0.25 à 24h ont été détachés des grilles, lavés à l'eau distillée, séchés pendant une nuit dans une étuve à 110°C, puis finement broyés et tamisés.

Les échantillons ont été caractérisés par la technique de diffraction aux rayons-X, l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG), l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse chimique. Les teneurs en Pb, PbO et PbSO<sub>4</sub> ont été déterminées par analyse chimique.

---

(\* ) *Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie (SETIF-ALGERIE).*

**II-1-2) Préparation des masses formées**

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

**Tableau II-1** : Programme de charge des plaques.

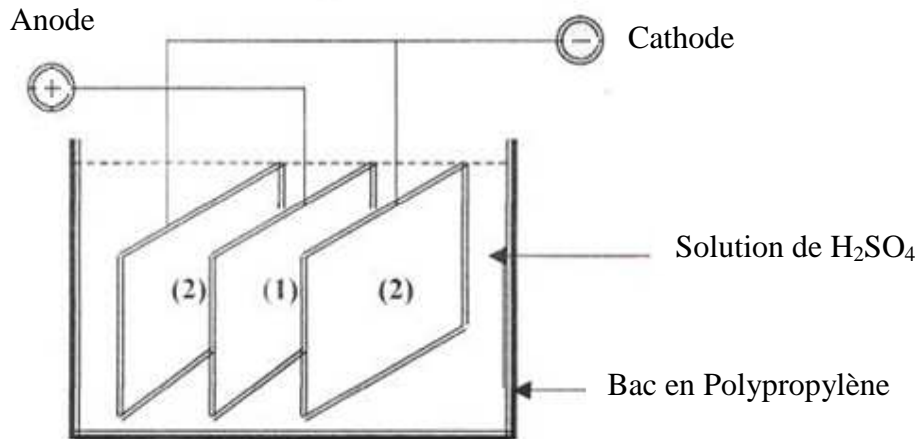
Durée (h)	4	10	3	7
Intensité (A)*	1.25	1.6	1	0.75

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

Des grilles à base de plomb (5% Sb) ont été utilisées comme contre électrodes (figure II-2). Après formation les plaques sont lavées abondamment à l'eau pour éliminer tout excès d'acide puis séchées à  $60^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit. La masse électroactive récupérée des plaques est broyée puis tamisée à l'aide d'un tamis ayant un diamètre de  $53 \mu\text{m}$ , ensuite lavée à l'eau distillée puis séchée à l'air libre.

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

Les teneurs en  $\text{PbO}_2$  et  $\text{PbSO}_4$  dans les plaques formées ont été déterminées par analyse chimique.



**Figure II-1** : Schéma de la cellule électrochimique (formation des plaques).

(1) Electrode de travail (plaque positive non formée)

(2) Electrode auxiliaire (grille en plomb).

## II-2) Techniques d'analyse physico-chimiques utilisées

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

### II-2-1) Méthodes d'analyse chimique de la pâte formée et non formée\*

#### II-2-1-1) Pâte non formée :

##### a - Détermination de Pb libre dans les plaques non formées

On prend 10 g de masse non formée finement pulvérisée qu'on additionne à 60 ml de solution d'acétate d'ammonium saturée. Après ajout de quelques gouttes d'hydrazine (NH<sub>2</sub> – NH<sub>2</sub> à 25 %), le mélange est porté à ébullition. Le plomb métallique reste en suspension par contre le plomb de degré d'oxydation (+II) passe en solution. Après plusieurs décantations dans l'eau le plomb métallique est séché puis pesé :

$$\text{masse pesée} \times 10 = \% \text{ Pb}$$

(\*) Méthodes d'analyses utilisées dans les laboratoires de l'ENPEC.

**b - Détermination de PbO dans les plaques non formées**

Dans un bécher de 300 ml on pèse 2.5 g de la masse non formée, on ajoute 60 ml d'acide acétique à 50%, puis on chauffe à 40°C pendant 15 à 20 min, et on filtre dans une fiole jaugée de 500 ml, ensuite on complète jusqu'au repère par de l'eau distillée. On pipete 10 ml de cette solution, et on ajoute 2 à 3 g de sel double de tartrate de sodium et de potassium ; 1ml d'eriochrome noir T 0.1% (préparé avec 0.1g d'eriochrome T et 1g de chlorure d'ammonium dans 100 ml d'eau distillée) et 5 ml de tampon ammoniacal et on titre par l'EDTA à N/100 jusqu'au virage de la couleur rose au bleue ; on note le volume (V).

Le taux en PbO est calculé de la manière suivante :

1 ml EDTA (0.01 mole) correspond à 2.2319 mg PbO

$$\frac{V \times 22.319}{250 \text{ mg}} = \% \text{ PbO}$$

**c - Détermination des sulfates dans les plaques non formées**

Dans un godet en fer on pèse 2 g de la masse active finement pulvérisée puis on recouvre cette masse avec Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 à 6 g). Le mélange est porté sur bec bunsen ; quand la solution devient rouge brique, la fusion est totale. Après refroidissement on fait agir dessus de l'eau distillée dans un bécher de 600 ml de forme basse. Après filtration et acidification par HCl 10% en présence de méthylorange 0.1% jusqu'à l'obtention d'un pH entre 0 et 1 (couleur rouge), les sulfates sont précipités par 50 ml de BaCl<sub>2</sub> à 5% en agitant à chaud. On laisse décanter pendant une nuit, puis on filtre à travers un creuset filtrant pesé au préalable (A). L'échantillon est séché à 100°C dans une étuve pendant deux heures, puis calciné dans un four à 850°C. On laisse refroidir dans un dessiccateur puis on pèse la masse (B).

Facteur de conversion ( BaSO<sub>4</sub> → PbSO<sub>4</sub> ) = 1.299

Le taux en PbSO<sub>4</sub> est calculé comme suit :

$$\frac{(B - A) \times 1.299 \times 100}{\text{masse pesée (mg)}} = \% \text{ PbSO}_4$$

**II-2-1-2) Pâte formée****a - Détermination de PbO<sub>2</sub> dans les plaques positives formées**

Dans un erlenmeyer de 500 ml, on mélange 400 mg de masse positive formée et finement pulvérisée avec 40 ml d'une solution d'acide oxalique 0.1N et 5 ml d'acide perchlorique concentré. Après chauffage jusqu'à dissolution complète de PbO<sub>2</sub>, on ajoute au mélange 40 ml d'eau distillée et on réchauffe à nouveau. Dans cette solution encore chaude, l'acide oxalique en excès est titré en retour par une solution de permanganate de potassium 0.1 N jusqu'à ce que la couleur rouge persiste.

1 ml de KMnO<sub>4</sub> 0.1 N correspond à 11.96 mg PbO<sub>2</sub>.

Le taux en PbO<sub>2</sub> se calcule comme suit:

$$119.6 - 2.99 \times V (KMnO_4) = \% PbO_2$$

**b - Détermination des sulfates dans les plaques positives formées**

Dans un bécher de 100 ml on prend 0.5 g de masse positive formée, finement pulvérisée qu'on dissout dans 50 ml de bisodium-éthylène-diamine tétraacétique et 2 ml d'acide acétique. Après dissolution complète on précipite les sulfates par une solution d'acétate de baryum. Cette solution est transvasée dans une fiole de 100 ml dont le volume est complété par de l'eau distillée, on détermine ensuite l'extinction par un photomètre Eppendorf. Nous avons utilisé une cuvette de 2 cm d'épaisseur et un filtre en Hg de 436 nm de longueur d'onde.

Le taux en PbSO<sub>4</sub> est donné par la formule suivante :

$$\frac{(8070 - 1021) \times \text{extinction}}{e \times m} = \% PbSO_4$$

e : épaisseur de la cuve.

m : masse de l'échantillon.

**II-2-2) Méthodes d'analyse physique et électrochimique****II-2-2-1) Diffraction des Rayons -X****a- Principe :**

Les rayons -X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde ( 0.01 et 5 nm 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.

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

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

h : la constante de Planck, c : la vitesse de la lumière.

$\lambda$  : 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 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.

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

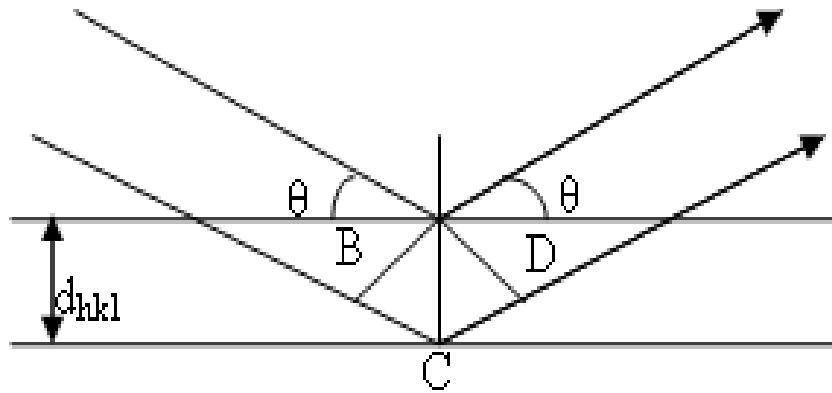
Où :  $\delta$  est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayons-X incident.

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

Où d est la distance perpendiculaire entre les plans, et  $\theta$  l'angle d'incidence du rayon.

Or on a  $\delta = n \lambda$ , d'où:

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



**Figure II-2:** Principe d'établissement de la loi de Bragg.

### c - Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites est déterminée généralement par la méthode de Debye-Scherrer [15] 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 demi-hauteur (en radians)

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident, ( $\lambda_{Cu(K_{\alpha})} = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

$k$  : facteur de forme égale à 0.94.

$D$  : taille des cristallites (en  $\text{\AA}$ ).

Selon la loi de Vegard [16], grâce à la position de l'angle correspondant au pic du diffractogramme, il est possible de déterminer le paramètre de maille qui sera une fonction linéaire de la composition. La relation entre le paramètre de maille  $a$  et la position du pic pour un matériau cristallin cubique est :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad h, k, l \text{ étant les indices de Miller}$$

Connaissant la relation de Bragg :  $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

Dans notre étude, l'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée sur poudre. Nous avons utilisé un diffractomètre de marque APD-15 Philips 2134. L'anticathode est en cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha \text{ Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ . Les enregistrements sont effectués pour des valeurs de  $2\theta$  allant de 10 à 90°.

### II-2-2-2) Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-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 et l'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les phénomènes exothermique et endothermique qui ont lieu au cours de la réaction.

Les techniques thermogravimétriques sont utilisées par Liptay [17] et Mawston [18] pour caractériser et suivre l'évolution des masses actives de l'accumulateur au plomb. Corino *et al.* [19] 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/ SDTA851e 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'expérience est réalisée sous atmosphère d'azote avec un débit de gaz de 80 cm<sup>3</sup>/min pour la DSC et 50



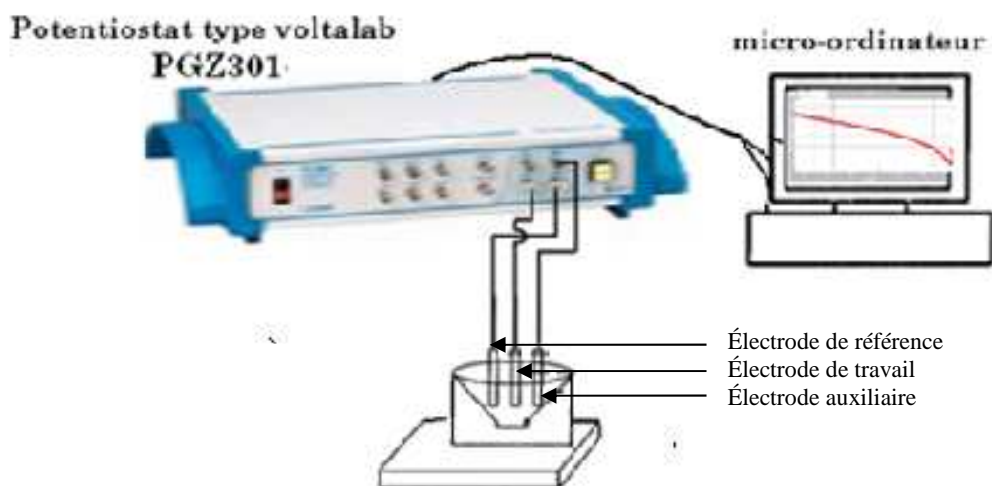
cm<sup>3</sup>/min pour l'ATG, l'échantillon est chauffé jusqu'à 700°C avec une montée en température de 10°C/min.

### II-2-2-3) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. L'appareil est de type JEOL200CX.

### II-2-2-4) La chronopotentiométrie

Dans cette méthode on impose un courant d'intensité constante puis on suit l'évolution du potentiel du système en fonction du temps et on trace ensuite la courbe (potentiel-temps), cette méthode permet la détermination de la quantité de charge de la masse étudiée, appelée aussi la capacité de décharge. A cet effet nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat - voltalab type PGZ301 (voir figure II-3).



**Figure II-3 :** Schéma du dispositif électrochimique.



---

*Références bibliographiques*

- [1] I.M. Steele, J.J. Pluth, J.W. Richardson, *J. of Solid State Chem.*, 132 (1997) 173-181.
- [2] F. Vallat-Joliveau, A.Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2710-2716.
- [3] F. Vallat-Joliveau, A.Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, *J. of Power Sources*, 55 (1995) 97-100.
- [4] L. Zerroual, N. Chelali, F. Tedjar, *J. Power Sources*, 51 (1994) 425-431
- [5] L. Zerroual, F. Tedjar, J. Guitton, A; Mousser, *J. Power Sources*, 41 (1993) 231.
- [6] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Vallat-Joliveau, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, *Journal of Power Sources*, 72 (1998) 126-131
- [7] V. Iliev, D. Pavlov, *J. Applied. Electrochem.*, 9 (1979) 555.
- [8] J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1 (1966) 10.
- [9] B.P. Varma, C.W. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1 (1977) 718.
- [10] T.G. Chang, M.C. Weeks, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 4 (1981) 719.
- [11] C.F. Yarnell, M.C. Weeks, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1 (1979) 7.
- [12] R.V. Biagetti, M.C. Weeks, *Bell. Syst. Tech. Journal*, 49 (1970) 1305.
- [13] T.J. Hughel, R.H. Hammar, *J. Power Sources* 3, ed. D.H. Collins, Pergamon Press, Oxford (1970) 35.
- [14] J. Burbank, E.J. Ritchie, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1 (1969) 125.
- [15] P.Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, 2 (1918) 98.
- [17] G. Liptay, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 279.
- [18] I. Mawston, P. Buchanan, G. Wright, *J. Power Sources*, 48 (1995) 77.
- [19] G.L. Corino, R.J. Hill, A.M. Jessel, D.A.J. Rand, J.A. Wunerlich, *J. Power Sources*, 16 (1985) 141.

# *CHAPITRE III*

**Etude de l'influence de la densité d'acide et du temps d'immersion des plaques positives non formées sur la composition et la capacité de la pâte formée.**

**Chapitre III*****Etude de l'influence de la densité d'acide et du temps d'immersion des plaques positives non formées sur la composition et la capacité de la pâte formée.*****III-1) Introduction**

Il a été montré que la variation de la composition de la masse positive non formée a un effet considérable sur le comportement électrochimique de la plaque positive formée de l'accumulateur au plomb [1-4], l'obtention des sulfates basiques de plomb (II) dépend des conditions de préparation de la pâte initiale [5, 6]. La morphologie et les teneurs des phases  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  ont une grande influence sur la capacité et la durée de vie de l'accumulateur.

La plaque positive de l'accumulateur au plomb est constituée d'un mélange de deux phases cristallines de bioxyde de plomb  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  [7, 8]. Le mécanisme de formation de ces deux phases a fait l'objet de plusieurs recherches. La variété orthorhombique  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  provient de l'oxydation électrochimique de la pâte non formée à pH élevé par contre la variété tétragonale  $\beta$   $\text{PbO}_2$  se forme à faible pH [5, 9-14]. La capacité de décharge pour les deux variétés a été mesurée et il a été constaté que la capacité de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  est inférieure à celle de  $\beta$   $\text{PbO}_2$  [8, 15, 16].

Le processus qui prend place pendant le contact du sulfate tribasique de plomb (3BS) avec l'acide sulfurique a fait l'objet de plusieurs recherches [1, 17-26]. Les différents auteurs ont montré que la sulfatation des plaques non formées pendant l'immersion dépend considérablement de la composition initiale de la pâte non formée et la concentration d'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans les pores de la masse positive et dans la solution. Ces derniers paramètres déterminent le rapport  $\alpha / \beta$   $\text{PbO}_2$  [17, 27-29].

Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet de l'immersion des plaques non formées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et leur traitement thermique sur la composition et la réactivité électrochimique de la masse positive formée.

Ce chapitre est divisé en trois parties distinctes : A, B et C.

### **Partie A : Influence de la densité d'acide et du temps d'immersion sur la composition de la pâte non formée.**

Dans cette partie on s'intéresse à l'étude de l'effet de la concentration d'acide sulfurique et du temps d'immersion des plaques positives non formées sur la stabilité du sulfate tribasique de plomb [3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O] qui est le composé principal de la masse positive non formée de l'accumulateur au plomb.

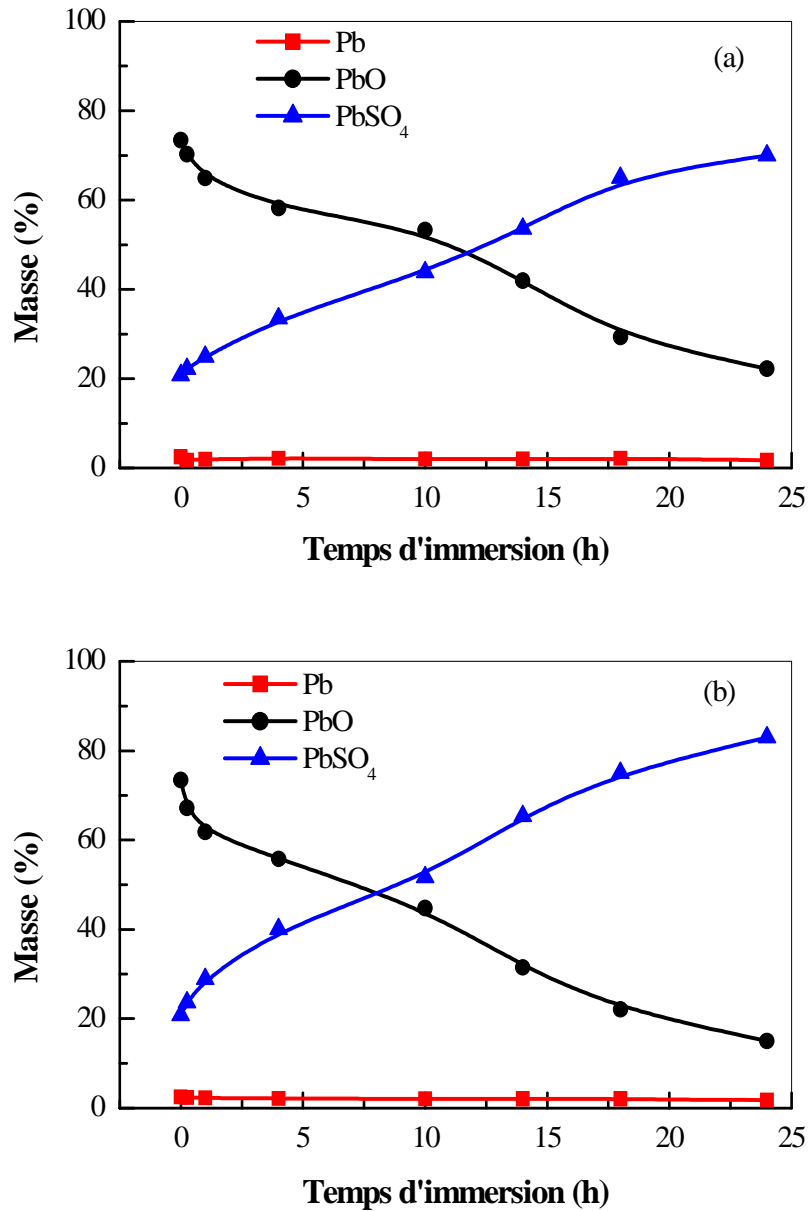
La méthode de préparation des échantillons a été décrite dans le chapitre II paragraphe II-1-1.

### **III-A) Résultats Expérimentaux**

#### **III-A-1) Résultats d'analyse chimique de la pâte non formée**

Les méthodes de détermination du plomb libre, de l'oxyde et des sulfates dans la pâte sont décrites dans le chapitre II paragraphe II-2-1 (analyse chimique).

Les figures III-1a et III-1b représentent la variation massique exprimée en (%) des teneurs en Pb, PbO et PbSO<sub>4</sub> contenus dans les pâtes non formées immergées respectivement dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de densité 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup> au cours du temps. Dans ces figures on remarque que le taux de PbSO<sub>4</sub> augmente avec le temps par contre celui de PbO diminue, d'autre part la teneur en Pb libre reste presque constante au cours du temps d'immersion. On constate aussi que la sulfatation des plaques augmente avec la concentration d'acide sulfurique. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la littérature [22, 24, 29].



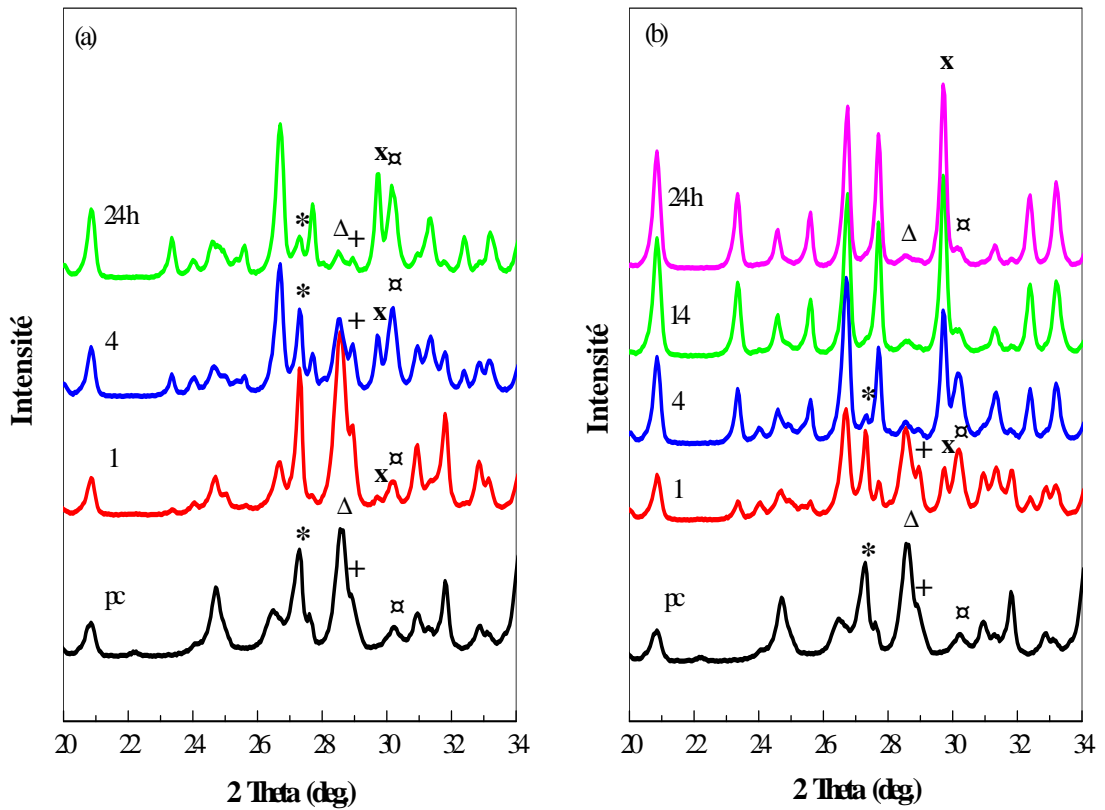
**Figure III-1 :** Evolution temporelle de la composition de la masse non formée immergée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de densité a) 1.05 et b) 1.20 g.cm<sup>-3</sup> (analyse chimique).

### III-A-2) Résultats d'analyse par diffraction R-X de la pâte non formée

L'évaluation massique de la composition de la masse non formée est basée sur la méthode de diffraction R-X. Les spectres relatifs aux échantillons immergés dans

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup> durant des périodes variant de 0.25 à 24 h sont représentés respectivement sur les figures III-2a et III-2b. Nous avons sélectionné les raies caractéristiques suivantes :

d = 3.12 Å pour le α PbO, d = 3.08 Å pour β PbO, d = 3.26 Å pour le sulfate tribasique de plomb [3 PbO. PbSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O] (3BS), d = 2.95 Å pour le sulfate monobasique de plomb [PbO. PbSO<sub>4</sub>] (1BS) et d = 3.00 Å pour le PbSO<sub>4</sub>. Avant immersion dans l'acide (plaque cuite), la masse est composée d'un mélange de α et β PbO, 1BS et 3BS en grande quantité avec une très faible quantité de plomb métallique (d = 2.85 Å) détecté aussi par analyse chimique.



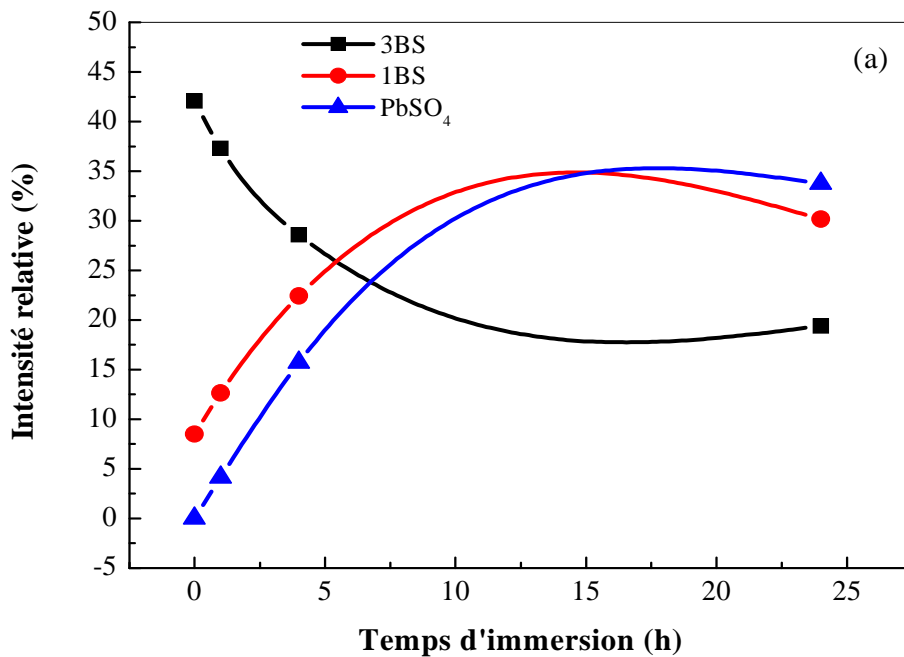
**Figure III-2:** Spectre de diffraction R-X de la masse non formée immergée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de densité a) 1.05 et b) 1.20 g.cm<sup>-3</sup>.

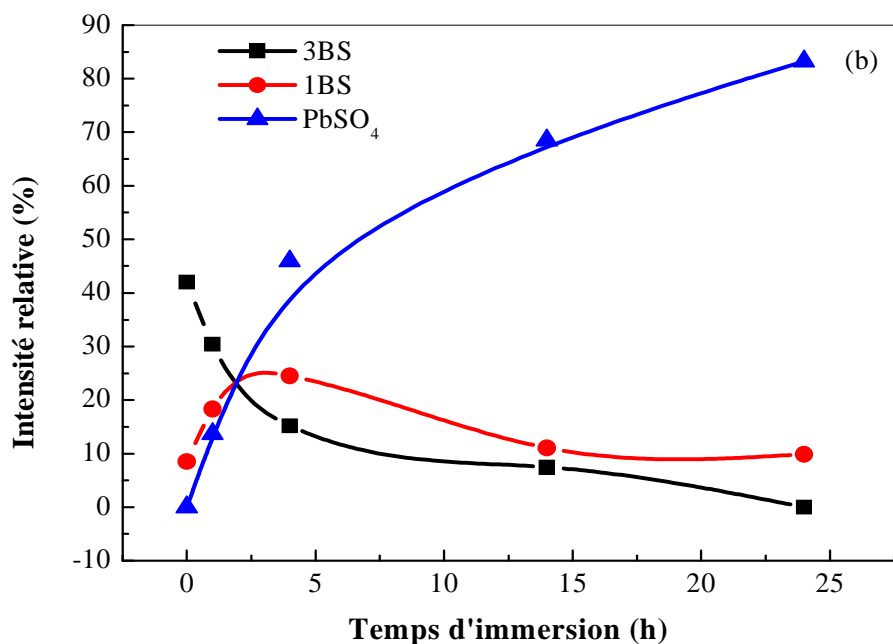
\* 3BS    α 1BS    Δ αPbO    + βPbO    x PbSO<sub>4</sub>



La figure III-3 montre la variation temporelle de la composition de la masse positive non formée au cours de l'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$  (figure III-3a) et  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$  (figure III-3b). Les teneurs des différentes phases ont été calculées sur la base des résultats des rayons-X respectivement dans la figure III-2a et III-2b.

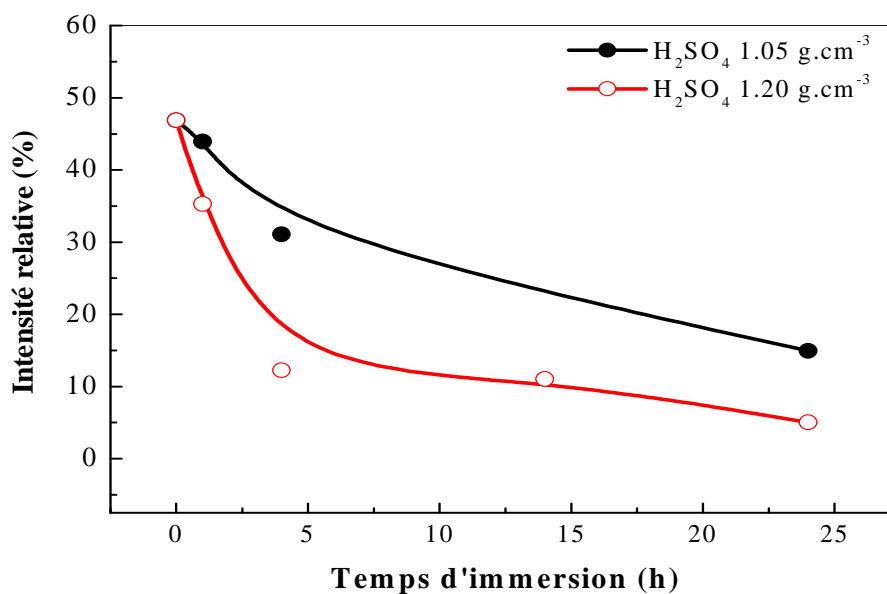
Sur cette figure on constate que lorsque le temps d'immersion dans l'acide sulfurique augmente les teneurs en sulfate tribasique de plomb (3BS) et en  $\alpha$  et  $\beta$  PbO diminuent progressivement. Selon Bullock [30], pour les plaques riches en 3BS le pH dans les pores de la pâte est maintenu entre 9.6 et 10, au cours de l'immersion le pH diminue en raison de la diffusion de l'acide qui pénètre dans les pores de la pâte. A cette valeur du pH et selon le diagramme potentiel-pH du système Pb- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le 3BS et  $\alpha$  et  $\beta$  PbO sont thermodynamiquement instables; en conséquence ils réagissent avec l'acide sulfurique pour donner en premier lieu 1BS puis ensuite  $\text{PbSO}_4$  selon les réactions suivantes :





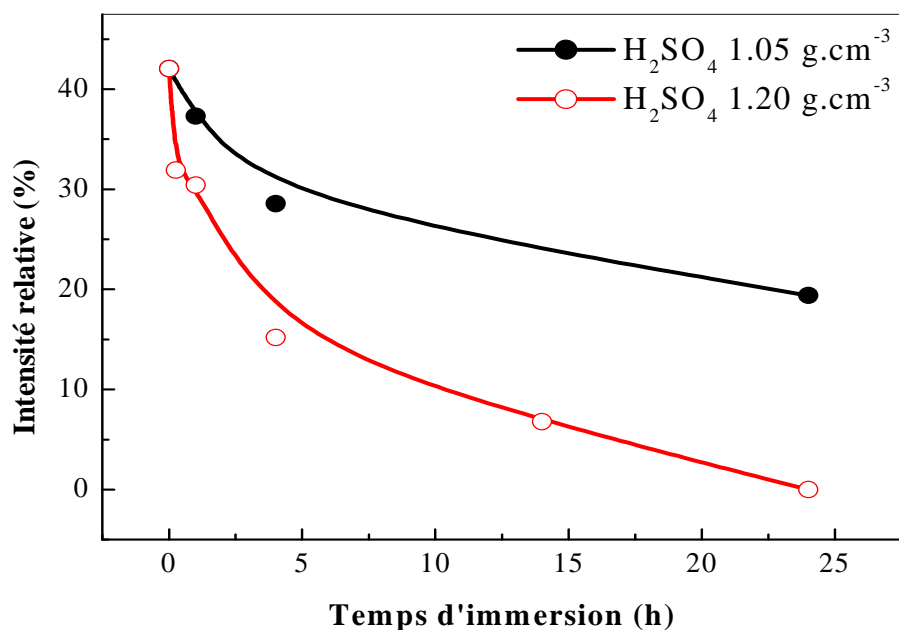
**Figure III-3 :** Evolution de la composition de la masse non formée après immersion dans : a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.20 g.cm<sup>-3</sup> (analyse R-X).

D'après la figure III-4 on constate que durant les 15 premières minutes d'immersion, la teneur en PbO diminue plus rapidement pour les plaques immergées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.20 que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 g.cm<sup>-3</sup>.



**Figure III-4 :** Evolution temporelle du taux de PbO pendant l'immersion de la masse non formée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (analyse RX).

D'autre part la diminution du taux de (3BS) est plus accentuée lorsque la concentration de  $H_2SO_4$  augmente (figure III-5), après 24 heures d'immersion dans l'acide le pourcentage en 3BS est de 19.40 % dans le cas des plaques immergées dans  $H_2SO_4$  1.05 et il est nul pour celles immergées dans  $H_2SO_4$  1.20  $g.cm^{-3}$ .



**Figure III-5** : Evolution temporelle de 3BS pendant l'immersion de la masse non formée dans  $H_2SO_4$  (analyse R-X).

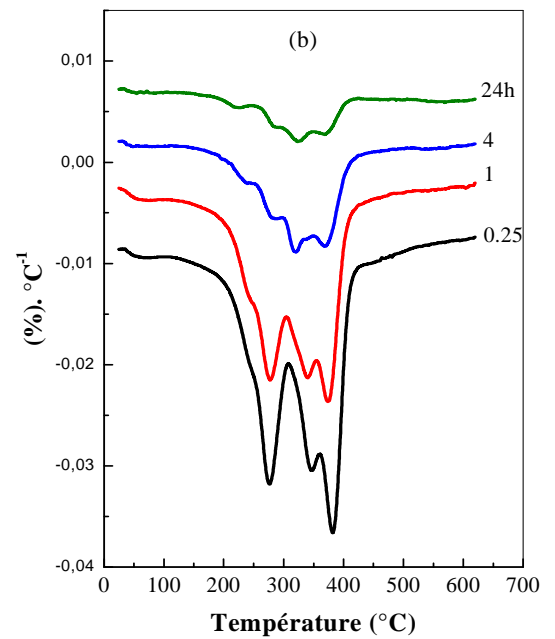
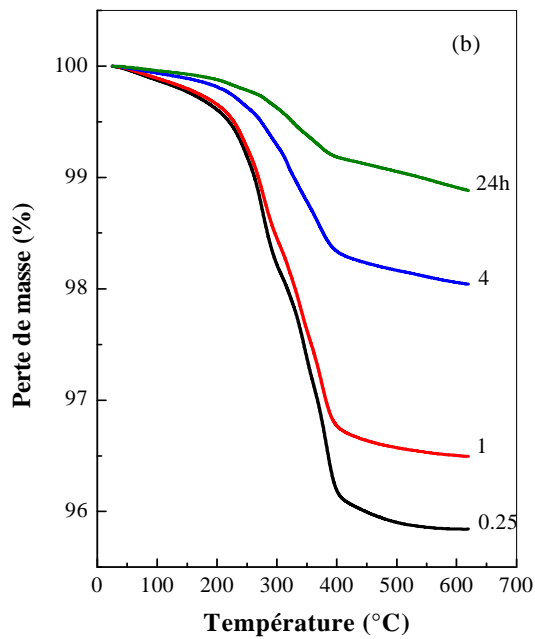
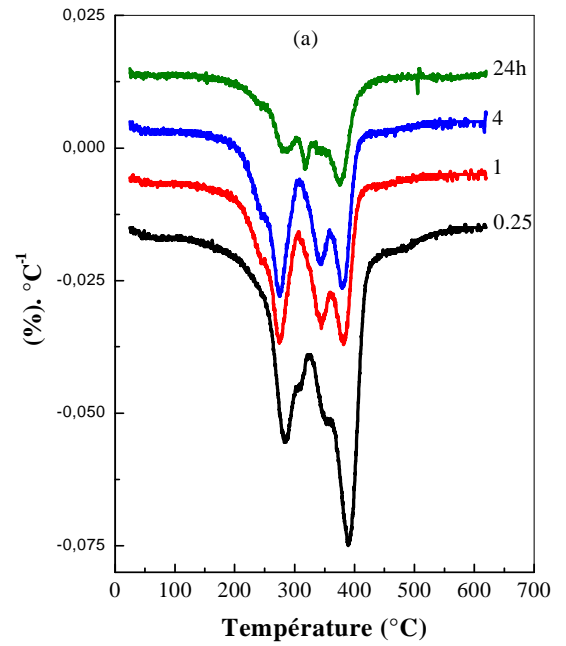
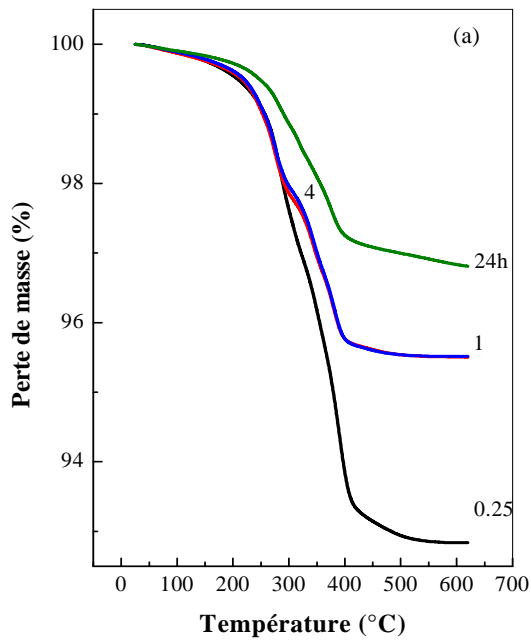
### III-A-3) Résultats d'analyse thermogravimétrique et différentielle de la pâte non formée (influence du comportement thermique des plaques)

Sur la figure III-6 on représente les pertes en poids des plaques préalablement immergées dans  $H_2SO_4$  1.05  $g.cm^{-3}$  (figure III-6a) et  $H_2SO_4$  1.20  $g.cm^{-3}$  (figure III-6b) en fonction de la température (ATG). Pour la plaque cuite on observe deux plateaux, le premier dans la gamme de température comprise entre 25 et 330 °C qui correspond à

l'évaporation de l'eau liée dans les cristaux de 3BS. Le deuxième apparaît à une température supérieure à 330 °C et qui est relative à la décomposition thermique des hydrocarbonates. Ce composé est le résultat d'une réaction qui a lieu entre la pâte et le CO<sub>2</sub> provenant de l'air au cours de la conservation des échantillons [31] cette réaction est inévitable pendant la préparation de la pâte. D'après ces courbes, on constate que lorsque le temps d'immersion des plaques augmente la perte de poids diminue, cette diminution est importante pour les plaques trempées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de densité 1.20 g/cm<sup>3</sup>. Ceci est dû principalement à la conversion rapide des cristaux de sulfate tribasique de plomb (3BS) hydraté en sulfate monobasique de plomb anhydre et en PbSO<sub>4</sub>.

Les figures III-7a et III-7b présentent les courbes DTG respectivement pour les plaques immergées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup>.

La courbe DTG pour la pâte non formée cuite possède deux pics caractéristiques à 240 et 278°C. Elles correspondent à deux types d'eaux présentes dans les cristaux de 3BS. D'après ces courbes on remarque que lorsque le temps d'immersion augmente, les pics diminuent progressivement en intensité et disparaît après 24 heures d'immersion dans l'acide. La diminution est plus accentuée lorsque la solution d'acide devient plus concentrée. Cette constatation montre que les particules de sulfate tribasique de plomb sont plus affectées par la sulfatation ; c'est à dire que lorsque la solution d'acide sulfurique est plus concentrée la pâte contient la plus faible quantité de 3BS. Ce résultat est en accord avec celles présentés par Pavlov *et al* [22].



**Figure III-6 :** Evolution de la perte en masse des pâtes en fonction de la température (ATG) durant l'immersion des plaques dans, a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05 et b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.20  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

**Figure III-7 :** Evolution de la dérivée de la perte en masse des pâtes en fonction de la température (DTG) durant l'immersion des plaques dans, a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05 et b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.20  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### III-A-3-1) Variation de la quantité d'eau contenue dans la pâte et de l'énergie de déshydratation durant l'immersion des plaques dans l'acide sulfurique

La figure III-8 montre les pertes de poids moyennes obtenues à partir des courbes ATG de la figure III-6 en fonction du temps d'immersion respectivement dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$ . On montre que lorsque les plaques sont immergées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05  $\text{g.cm}^{-3}$ , la perte en poids diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Ceci indique que lorsque les cristaux de sulfate tribasique de plomb hydraté (3BS) sont en contact avec la solution d'acide sulfurique ils se convertissent par une réaction chimique en sulfate monobasique de plomb (1BS) et en  $\text{PbSO}_4$ . En conséquence, une diminution de la quantité d'eau présente dans les particules hydratées est enregistrée.

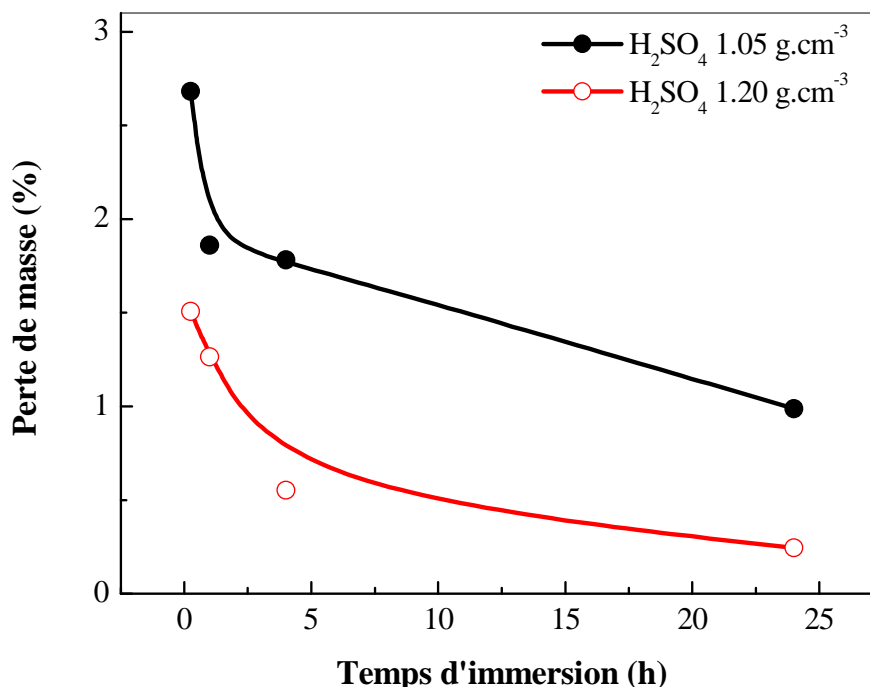
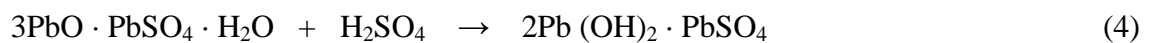


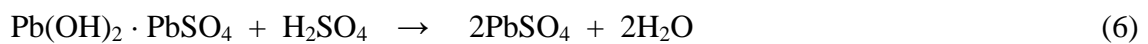
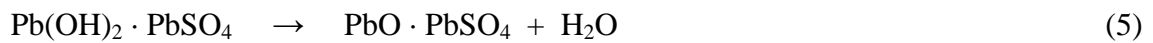
Figure III-8 : Evolution de la teneur en eau contenue dans la pâte pendant l'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$ .

Dans le cas des plaques immergées dans l'acide sulfurique  $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$  la conversion de 3BS en 1BS et en  $\text{PbSO}_4$  est plus rapide et on observe une diminution importante en perte de poids au cours des quatre premières heures d'immersion. La teneur d'eau dans la pâte est de 0.55 % après 24 h d'immersion.

Selon Pavlov [22] on peut schématiser la déshydratation de 3BS et la formation de 1BS et de  $\text{PbSO}_4$  par les réactions suivantes :

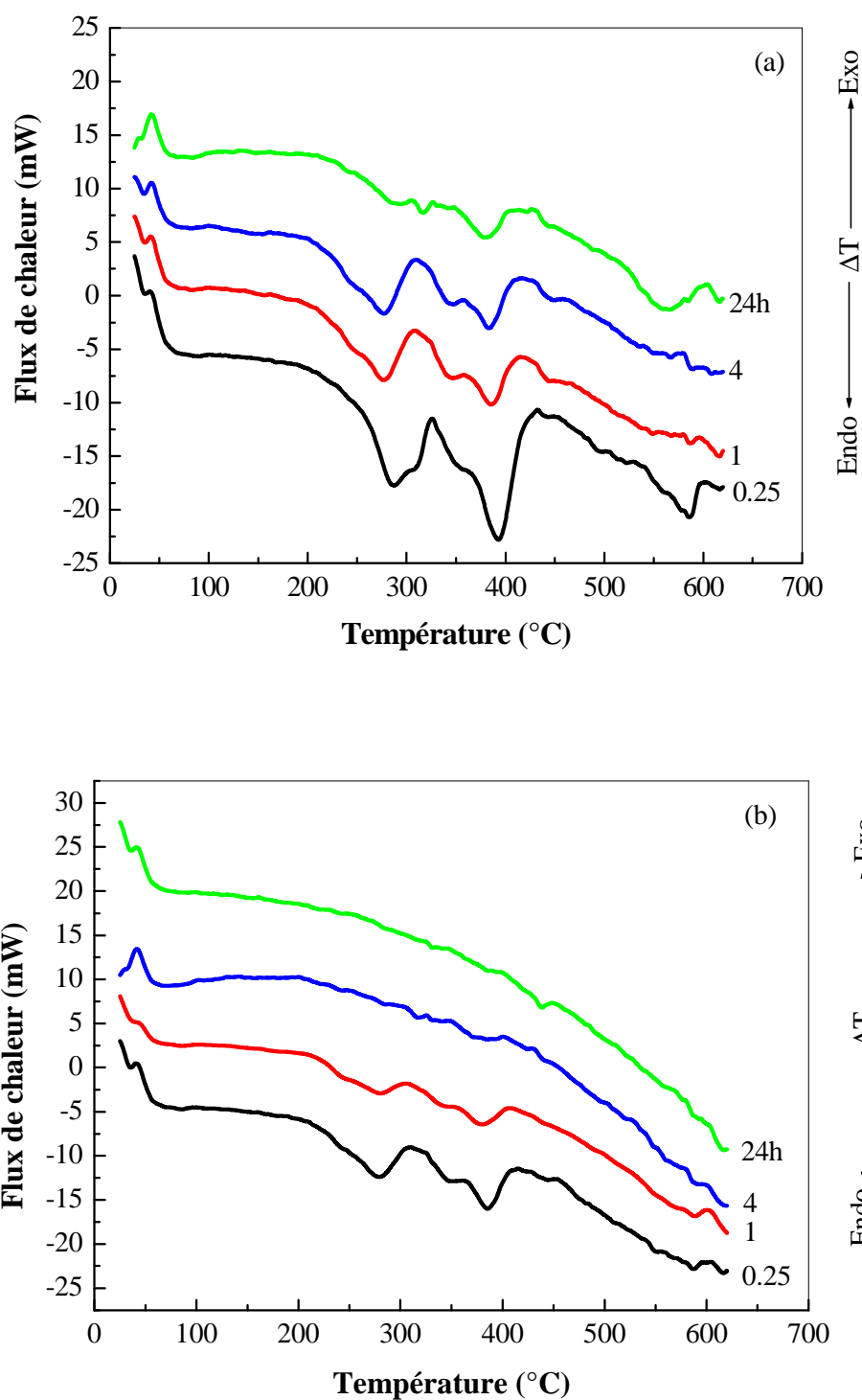


Une partie de  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$  est déshydratée pour former le 1BS et l'autre partie se convertit en  $\text{PbSO}_4$  :



### III-A-3-2) Etude des phénomènes de déshydratation des pâtes par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les figures III-9a et III-9b présentent respectivement les courbes DSC (calorimétrie différentielle à balayage) pour les plaques immergées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.05$  et  $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les pics endothermiques qui caractérisent la déshydratation de 3BS apparaissent respectivement à  $240$  et  $278$  °C. On enregistre un large double pic entre  $350$  et  $450$  °C relatif aux hydrocarbonates. Lorsque le temps d'immersion dans l'acide augmente l'intensité du pic diminue et disparaît presque après 24 h d'immersion. Pour les plaques immergées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$ , l'attaque de la pâte par l'acide est plus importante et la conversion de 3BS en particules anhydres est plus rapide et la pâte est complètement sulfatée. Par conséquent on n'observe aucun pic endothermique relatif à la déshydratation de 3BS après 4h d'immersion dans l'acide sulfurique. Ceci s'explique par la disparition progressive de 3BS de la pâte non formée.

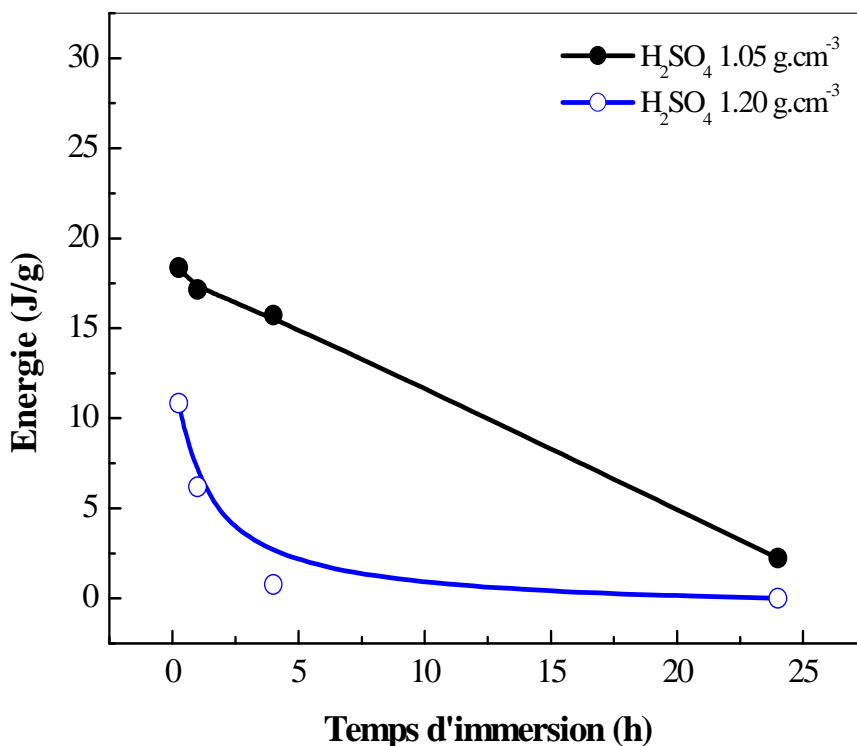


**Figure III-9 :** Courbes DSC des pâtes durant l'immersion des plaques dans : (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.20 g.cm<sup>-3</sup>.



La figure III-10 représente la variation de l'énergie de déshydratation, déterminée à partir des courbes (DSC), en fonction du temps d'immersion. Cette dernière est exprimée en Joule par gramme et calculée par intégration de la surface des pics endothermiques qui correspond à la décomposition du sulfate tribasique de plomb (3BS).

On remarque que lorsque les plaques sont immergées dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$ , l'énergie de déshydratation de 3BS diminue presque linéairement avec le temps ceci se traduit par la conversion progressive des cristaux de 3BS en 1BS et en  $\text{PbSO}_4$ . Par contre lorsque les plaques sont immergées dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$ , l'énergie de déshydratation diminue brusquement et atteint une valeur de 0.7% après 4h d'immersion dans l'acide. Cela peut être expliqué par le fait que lorsque la concentration d'acide augmente le taux de sulfatation de la pâte est important et la pâte devient totalement anhydre. En conséquence le processus de déshydratation de la pâte est arrêté et la valeur de l'énergie de déshydratation est presque nulle.



**Figure III-10** : Evolution temporelle de l'énergie de déshydratation des plaques immergées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.05$  et  $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$ .

**III-A-4) Conclusion**

Au cours de l'immersion des plaques positives non formées dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la durée d'immersion et la concentration d'acide influent sur la stabilité de 3BS et de PbO qui se transforme progressivement par des réactions acido-basiques pour donner le 1BS et le  $\text{PbSO}_4$ . C'est-à-dire le taux de sulfatation de la pâte augmente et la pâte devient totalement anhydre.

## **Partie B: Influence de la composition de la pâte non formée sur la composition et le comportement électrochimique de la pâte formée.**

Dans cette partie on s'intéresse à l'influence de la composition de la masse positive non formée sur la composition et la réactivité électrochimique de la masse positive formée. L'étude est basée sur la diffraction RX, l'analyse chimique et le comportement électrochimique de la masse active positive en milieu sulfurique.

### **III-B-1) Introduction**

Plusieurs travaux de recherches dans la littérature [32-38], montrent que les conditions de préparation de l'électrode sont d'un intérêt capital pour sa durée de vie. Ils ont établi que la variation de la composition de la pâte non formée a un grand effet sur le comportement et la composition de la matière active formée de l'accumulateur au plomb. Durant la formation, l'oxyde de plomb et le sulfate tribasique de plomb se transforme en  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  [6, 27]. La quantité de ces deux phases dépend des conditions opératoires telles que : la concentration de l'électrolyte de formation ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), la densité de courant de formation, la composition et la densité de la masse non formée, la température et la durée d'immersion dans l'électrolyte. Des tentatives ont été faites par plusieurs auteurs afin de trouver les conditions optimales d'immersion [26,29, 39].

Selon L.Zerroual *et al.* [5, 6], le sulfate tribasique de plomb hydraté (3BS) est à l'origine du rapport  $\alpha / \beta$   $\text{PbO}_2$  dans la masse positive. Il a été montré que  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lié initialement dans le 3BS s'oxyde pour donner  $\alpha$   $\text{PbO}_2$ , alors que l'oxyde de plomb  $\alpha$   $\text{PbO}$  réagit avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en donnant d'abord  $\text{PbSO}_4$  puis après le  $\beta$   $\text{PbO}_2$ . En d'autre terme les propriétés électrochimiques et la morphologie de la masse positive formée dépendent de la durée d'immersion de la pâte cuite dans l'acide avant formation [26] et de la teneur en sulfate tribasique présent initialement dans la masse. Il a été établi [35, 40, 41] que les gros cristaux de sulfate tétrabasique de plomb ( $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) donnent  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  et le sulfate tribasique de plomb favorise la formation de  $\beta$   $\text{PbO}_2$ . Alors que Lam *et al.* [42] ont montré que le 4BS se transforme par voie chimique en  $\text{PbSO}_4$  puis ce dernier s'oxyde électrochimiquement pour donner le  $\beta$   $\text{PbO}_2$ .

### III-B-2) Résultats d'analyse chimique de la pâte formée

La pâte positive formée est obtenue par oxydation électrochimique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05  $\text{g.cm}^{-3}$  des plaques positives non formées qui ont été préalablement trempées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$  durant des temps variant de 0.25 à 24 h selon un programme de charge décrit dans le chapitre II (tableau II-1). Les résultats de l'analyse chimique de la détermination du pourcentage de  $\text{PbO}_2$  et  $\text{PbSO}_4$  dans la masse active formée  $\text{PbO}_2$  (les méthodes d'analyse chimique sont décrites dans le chapitre II) sont regroupés dans le tableau III-1

**Tableau III-1** : Evolution des teneurs en  $\text{PbSO}_4$  et en  $\text{PbO}_2$  en fonction du temps d'immersion dans l'acide sulfurique de densité 1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$ .

Temps d'immersion (h)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.05 $\text{g.cm}^{-3}$		$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.20 $\text{g.cm}^{-3}$	
	$\text{PbSO}_4$ (%)	$\text{PbO}_2$ (%)	$\text{PbSO}_4$ (%)	$\text{PbO}_2$ (%)
0	0.21	89.70	0.21	89.70
0.25	0.63	88.23	1.36	89.4
1	1.89	88.28	2.13	86.99
4	2.70	87.10	4.33	84.73
10	4.74	85.15	6.98	81.68
14	6.06	84.26	8.10	80.31
18	6.93	83.37	8.97	79.77
24	7.15	82.22	9.95	78.93

Selon le tableau III-1, on constate que la teneur du sulfate de plomb augmente avec le temps de séjour des plaques dans l'électrolyte et la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La sulfatation des pâtes non formées est importante lorsque l'électrolyte est concentré en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et par conséquent la réaction d'oxydation de la masse devient difficile car le sulfate de plomb présente une mauvaise conductivité électrique ; c'est pour cela la

conversion de la masse en bioxyde de plomb n'est pas totale lorsque la densité d'acide est élevée et le temps de séjour des plaques dans l'acide est long.

### III-B-3) Résultats de l'analyse par diffraction R-X de la pâte formée

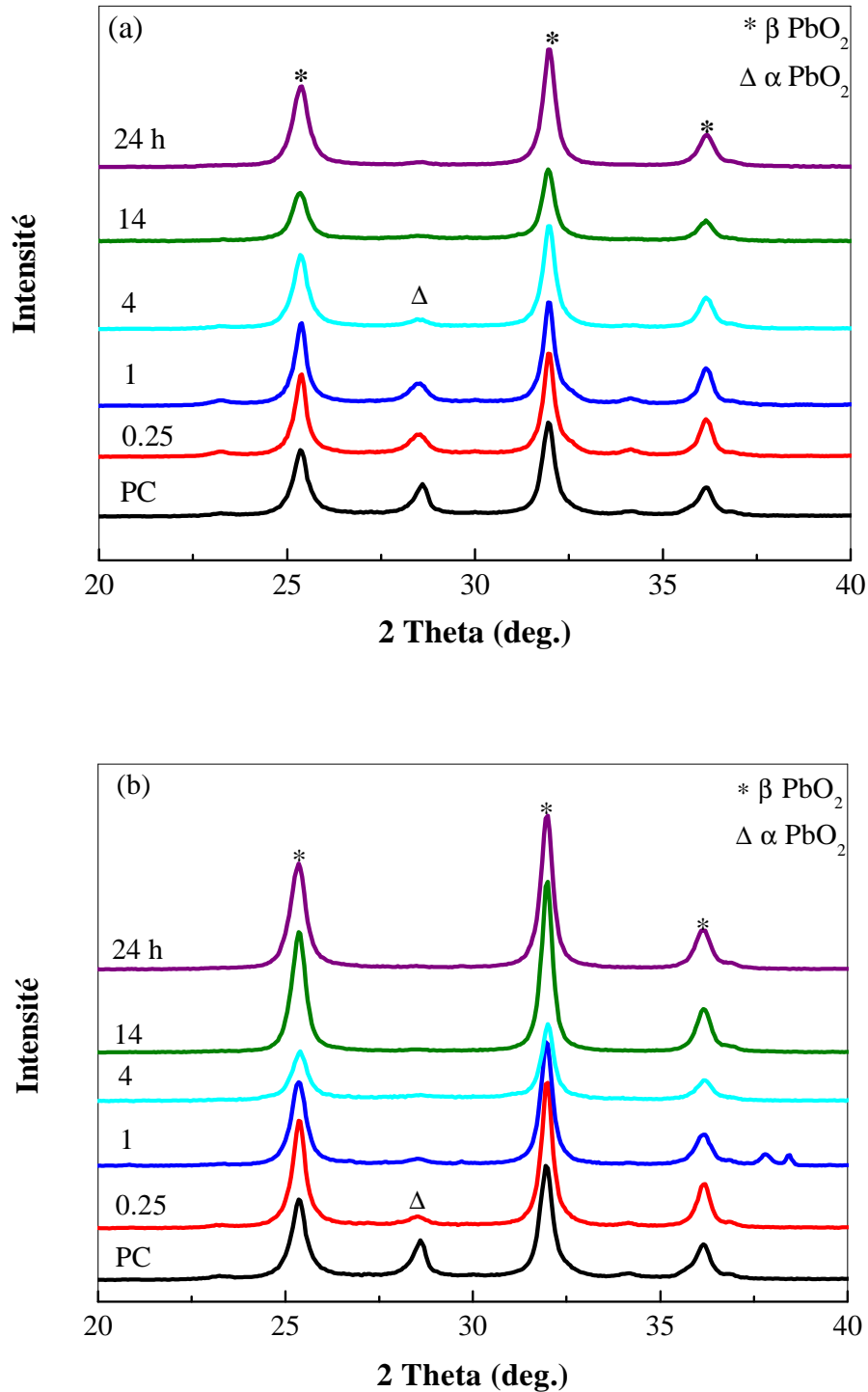
Sur les figures III-11a et III-11b, on représente la superposition des spectres R-X des plaques formées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densité  $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$  après immersion durant des périodes variant de 0.25 à 24 h. A partir de la loi de Bragg, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire des phases de nos échantillons. On remarque que la masse active obtenue par oxydation de la pâte non formée cuite est constituée d'un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  avec des intensités différentes et que les raies expérimentales de nos échantillons obtenues pour  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  s'indexent parfaitement avec celles données par les fiches A.S.T.M (American System Testing Metals) n° 11-549 et 25-447 respectivement de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$ .

En adoptant la méthode utilisée par Pavlov [43] dans le calcul des teneurs en  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  dans la pâte positive formée (l'intensité du pic correspondant à la phase  $i$  sur la somme des intensités des pics correspondants aux différentes phases présentes dans l'échantillon). Dans nos calculs nous avons utilisé les raies caractéristiques suivantes :  $d = 3.50 \text{ \AA}$  pour  $\beta$   $\text{PbO}_2$  et  $d = 3.12 \text{ \AA}$  pour  $\alpha$   $\text{PbO}_2$ .

Les résultats de dépouillement des spectres R-X sont représentés sur la figure III-12. On constate que la teneur en  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  diminue progressivement lorsque le temps d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  augmente, cette diminution est plus accentuée lorsque les plaques sont trempées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densité  $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$  (figure III-12). Par contre la teneur en  $\beta$   $\text{PbO}_2$  augmente dans la masse active en fonction du temps d'immersion (figure III-13).

En comparant les courbes des figures III-5, III-8, III-10 et III-12, nous constatons que toutes ces courbes ont presque la même allure. Elles montrent respectivement la quantité de sulfate tribasique de plomb (3BS) contenu dans la pâte, la teneur en eau, l'énergie de déshydratation et la teneur en  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  dans la masse active positive en fonction de la durée d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.05$  et  $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cela signifie que plus le temps d'immersion est long plus la quantité des cristaux de 3BS dans la pâte

diminue et par conséquent, la plus faible teneur en eau dans la pâte. Ceci s'explique par la plus faible énergie de déshydratation et la plus petite concentration de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  dans la masse active positive.



**Figure III-11** : Spectre de diffraction RX de la pâte formée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$ ) après immersion dans : (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$ , (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.20 \text{ g.cm}^{-3}$ .

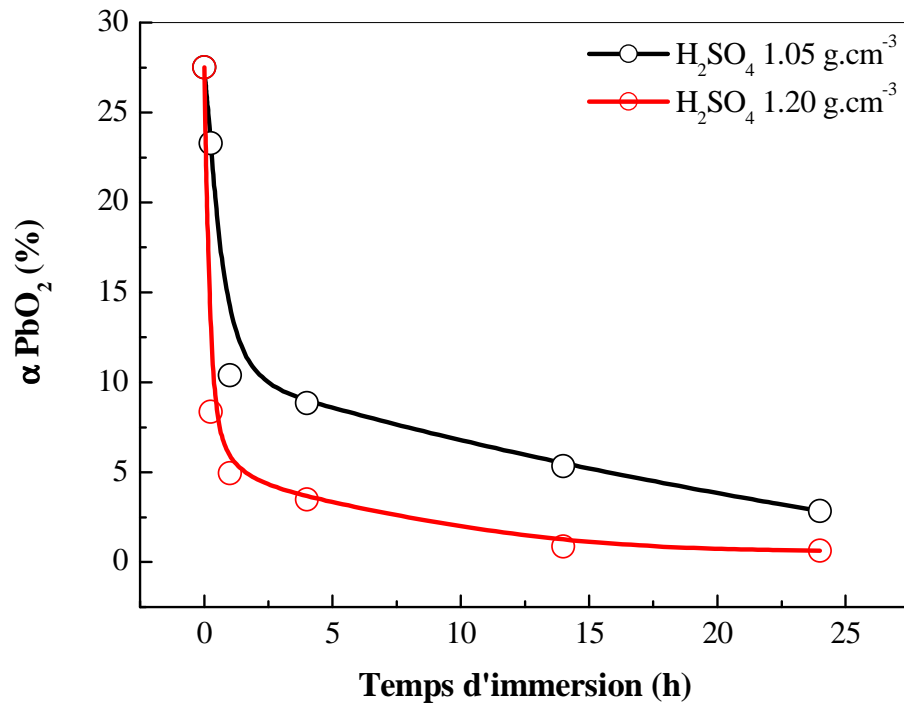


Figure III-12 : Evolution temporelle de la teneur en  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> contenue dans la masse active pendant l'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup>.

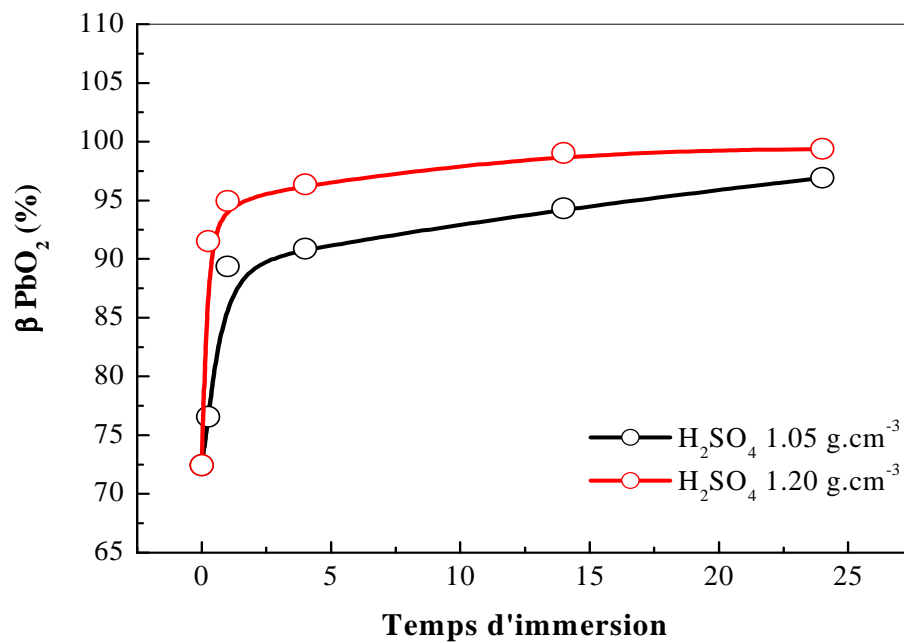


Figure III-13 : Evolution temporelle de la teneur en  $\beta$  PbO<sub>2</sub> contenue dans la masse active pendant l'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup>.

En outre, la diminution de la quantité de sulfate tribasique de plomb (3BS) et la quantité d'eau ainsi que l'énergie de déshydratation et la proportion de  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> dans la masse active sont très affectées par la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Au contraire, nous avons montré que plus la durée d'immersion des plaques dans l'acide est longue plus la teneur en PbSO<sub>4</sub> dans la pâte non formée augmente et par conséquent on favorise la formation de  $\beta$  PbO<sub>2</sub> dans la masse active positive. Donc on peut conclure que la concentration d'acide et le temps d'immersion influent sur le rapport  $\alpha / \beta$  PbO<sub>2</sub>.

À partir des processus thermodynamique donné dans la littérature on peut dire que la formation de la masse active positive passe par deux étapes :

- **1<sup>ère</sup> étape** : le sulfate tribasique de plomb hydraté s'oxyde pour donner le  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> cette phase se forme à l'intérieur de la pâte c'est-à-dire dans les zones de pH basique.
- **2<sup>ème</sup> étape** : le PbSO<sub>4</sub> provenant de l'attaque acide des particules de PbO (libre et contenu dans le 3BS et le plomb libre présents dans la pâte au cours de l'immersion et pendant l'électrolyse, s'oxydent pour donner le  $\beta$  PbO<sub>2</sub>, cette phase se forme à la surface de la pâte donc dans les zones de pH acide (voir schéma en annexe page 103).

#### **III-B-4) Effet d'immersion sur le comportement électrochimique de la masse active positive**

Pour voir l'effet de la durée d'immersion et la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la capacité de décharge de nos échantillons, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes : l'électrode de travail est une petite plaque rectangulaire ayant une surface de 1.6 cm<sup>2</sup>. Celle-ci est découpée à partir d'une plaque positive formée. L'électrode de référence est une électrode à sulfate de mercure ( Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la contre électrode est en platine de 5 cm<sup>2</sup> de surface. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1.28 g.cm<sup>-3</sup>. Les décharges lentes ont été faites en imposant une intensité de courant égale à -20 mA.



Les courbes de variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de PbO<sub>2</sub> formé à partir des plaques préalablement immergées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup> sont représentées sur les figures III-14 et III-15.

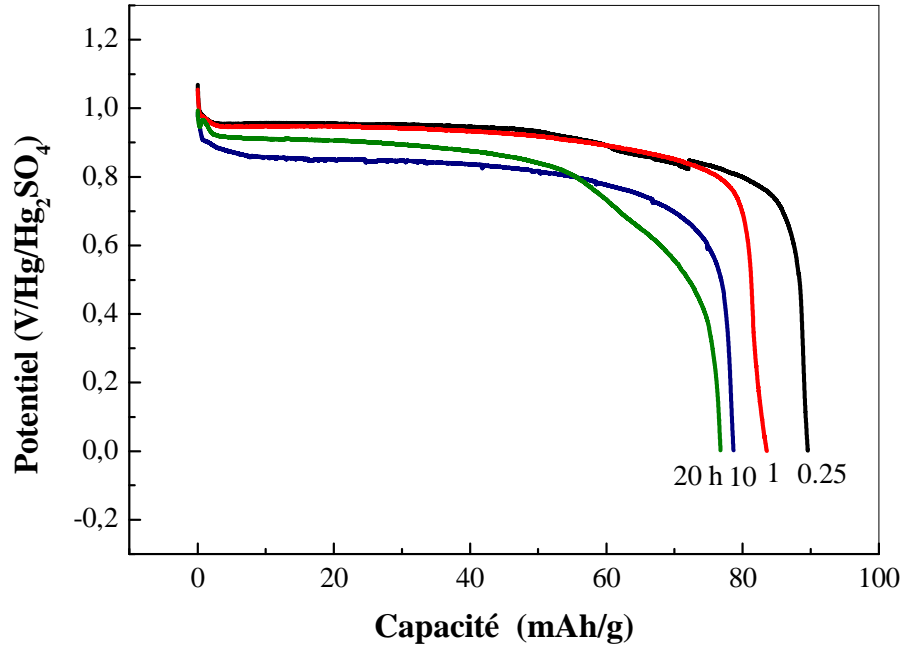


Figure III-14 : Variation du potentiel de l'électrode avec la capacité de décharge à différents temps d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.05 g.cm<sup>-3</sup>.

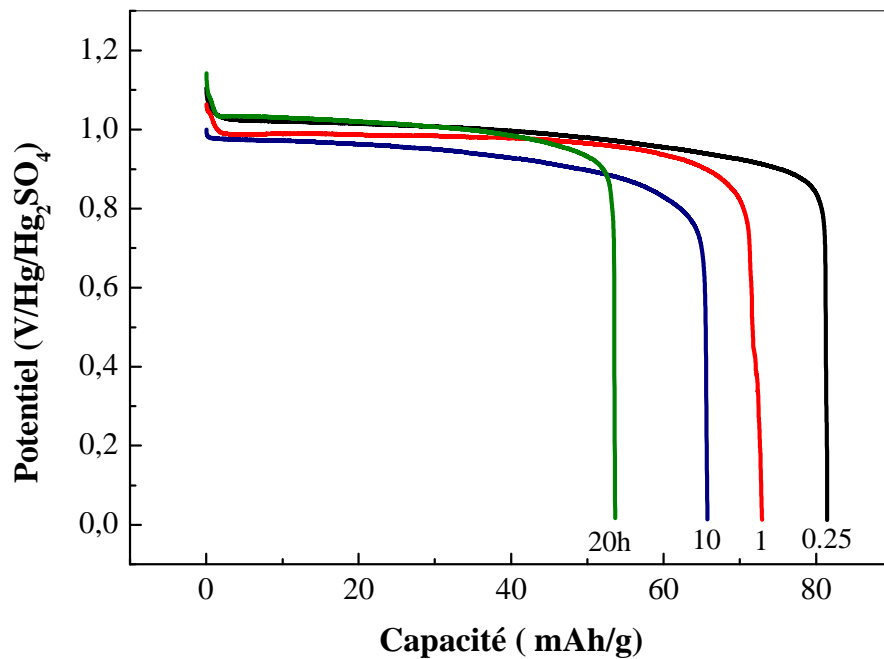


Figure III-15 : Variation du potentiel de l'électrode avec la capacité de décharge à différents temps d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.20 g.cm<sup>-3</sup>.

On observe que les courbes présentent des paliers de réduction caractéristiques de la réaction de réduction de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$ . On remarque aussi que la durée d'immersion des plaques avant formation a un effet considérable sur la capacité de décharge de la masse active positive. Plus le temps d'immersion augmente plus la capacité diminue, on peut dire que la capacité de décharge de nos électrodes est inversement proportionnelle au temps d'immersion des plaques. Il apparaît ainsi que la concentration d'acide exerce une grande influence sur la capacité par rapport au temps d'immersion. Ceci s'explique par le fait que les plaques immergées dans des faibles concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contiennent plus de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  que celles immergées dans de fortes concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , par conséquent leur capacité initiale est plus élevée et donne une long durée de vie. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Pavlov *et al.* [22, 24]. D'après ces résultats on peut conclure que la capacité de décharge est donc liée à la durée d'immersion des plaques et à la concentration de l'acide.

### III-B-5) Conclusion

Pendant la formation des plaques préalablement immergées dans l'acide sulfurique de densité 1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$ , le rapport  $\alpha / \beta$   $\text{PbO}_2$  est très affecté par la composition de la pâte positive non formée et la concentration d'acide, ces dernières influent considérablement sur la durée de vie de la matière active positive.

**Partie C : Influence du traitement thermique et de l'immersion prolongée des plaques dans l'acide sur la composition des masses actives non formée et formée.**

Selon la littérature [31, 44, 45] le sulfate tribasique de plomb (3BS) est un composant qui cristallise dans un système triclinique avec une molécule d'eau, il s'écrit  $3 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La courbe d'analyse thermique différentielle (DSC) relative à ce composé montre deux pics endothermiques respectivement à 240 et 278°C correspondant à deux types d'eau liés. Afin de voir l'effet de l'eau sur la conversion de 3BS en  $\alpha \text{PbO}_2$  nous avons effectué l'étude suivante :

Notre étude porte sur quatre échantillons :

- \* L'échantillon (A) : est une pâte industrielle non formée prélevée sur la chaîne de production (pâte non formée cuite).
- \* L'échantillon (B) : est préparé par immersion prolongée de la pâte industrielle non formée dans une solution d'acide sulfurique de densité  $1.40 \text{ g.cm}^{-3}$  pendant 18 h.
- \* L'échantillon (C) : est préparé par chauffage à 250°C pendant 8 heures de la pâte industrielle non formée.
- \* L'échantillon (D) : est préparé par chauffage à 330°C pendant 8 heures de la pâte industrielle non formée.

Après chauffage et immersion dans l'acide, Les différents échantillons ont été oxydés dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densité  $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$  selon le programme de charge décrit dans le tableau II-1 (Chapitre II).

Les masses actives formées et non formées ont été détachées des grilles lavées abondamment à l'eau distillée pour éliminer tout excès d'acide, séchées, broyées et tamisées puis analysées.

Nos échantillons formés et non formés ont été caractérisés par diffraction R-X et par analyse chimique afin de suivre les changements de phases ayant lieu.

### III-C) Résultats

#### III-C-1) Masse active non formée

Les résultats des analyses chimiques des échantillons A, B, C et D avant formation sont rassemblés dans le tableau III-2.

**Tableau III-2 :** Résultat de l'analyse chimique de la pâte non formée.

Echantillons	% Pb	% PbO	% PbSO <sub>4</sub>
A	2.50	75.42	20,79
B	1,20	23,28	75,14
C	1,26	74,55	21,60
D	0.82	72,78	23,05

D'après ce tableau, on note que le traitement thermique de la pâte non formée respectivement à 250 et 330°C n'a pas un grand effet sur les teneurs en Pb, PbO et PbSO<sub>4</sub> dans les masses non formées. Au contraire l'immersion dans l'acide sulfurique de l'échantillon initial conduit à l'augmentation de la teneur en PbSO<sub>4</sub> dans la masse non formée suite à la réaction de conversion de PbO libre et incorporé dans 3BS en PbSO<sub>4</sub> (échantillon B).

#### III-C-1-1) Analyse par diffraction R-X de la masse active non formée

Les figures (III-16 a, b, c et d) représentent les spectres R-X des échantillons A, B, C et D de la pâte non formée avant formation.

L'analyse par diffraction R-X de l'échantillon B (pâte non formée immergée dans l'acide) montre qu'il est composé de PbO.PbSO<sub>4</sub> (1BS) et de PbSO<sub>4</sub> en grande quantité, alors que l'échantillon D (pâte non formée chauffée à 330°C) montre la présence uniquement de sulfate tétrabasique de plomb, 4PbO.PbSO<sub>4</sub>, (4BS d = 3.21).

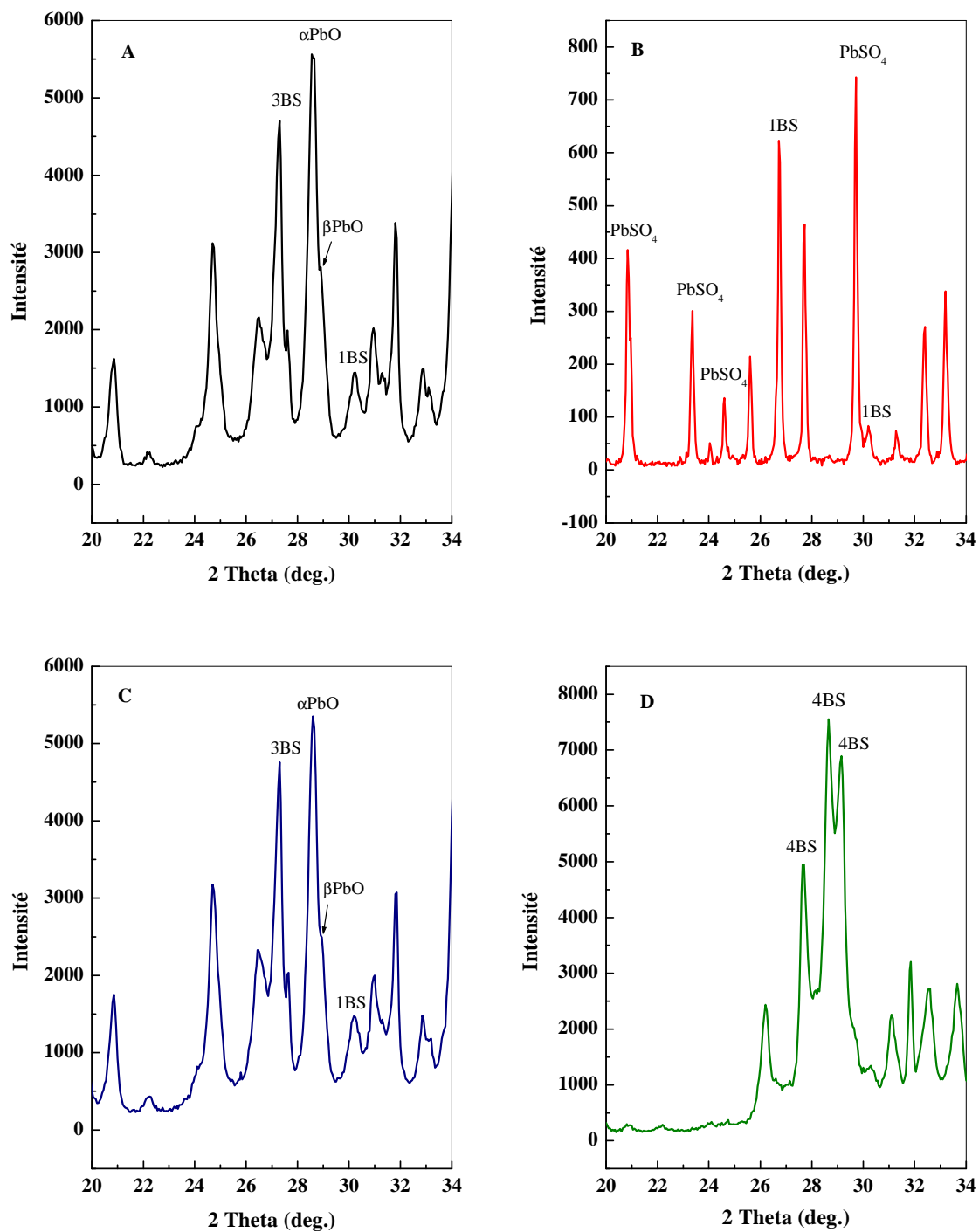
Par contre l'échantillon C (pâte non formée chauffée à 250° C) est composé de 3BS, 1BS,  $\alpha$  PbO et de  $\beta$  PbO, les quantités de ces derniers ne varient pas beaucoup avec celles obtenues pour l'échantillon A (pâte non formée cuite).

D'après ces résultats et en comparant avec la composition de la pâte non formée cuite, on peut conclure que la forte densité d'acide et l'immersion prolongée de la pâte provoque la disparition complète de  $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  avec la formation de sulfate de plomb et selon le diagramme tension-pH publié par Rūetschi et Angstadt [46], on remarque que le 3BS et le PbO sont instables en milieu acide. Ceci s'explique par la diffusion d'acide dans la masse qui atteint les cristaux de sulfate de plomb hydraté  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et qui se transforme en sulfate anhydre  $\text{PbSO}_4$  et donc provoque la disparition complète du sulfate tribasique de plomb hydraté 3BS. Alors que le chauffage à 330° C provoque l'apparition d'une nouvelle phase qui est le sulfate tétrabasique de plomb (4BS) avec la disparition complète de 3BS, 1BS et le PbO, ceci s'explique par la réaction chimique qui a lieu entre le 3BS et le PbO à cette température selon :



S. Grugeon-Dewaele *et al.* [47] ont préparé le sulfate tétrabasique de plomb (4BS) en mélangeant par curing le sulfate tribasique de plomb (3BS) et de l'oxyde de plomb (PbO).

Bien que le chauffage à 250° C n'a pas une influence sur la structure cristalline de la pâte non formée, possible qu'il y a une déshydratation partielle de la phase 3BS. Donc la concentration d'acide et la prolongation de la durée d'immersion ainsi que le traitement thermique de la pâte au-delà de 330° C influent sur la stabilité de  $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Figures III-16 : Spectres de diffraction R-X de la pâte non formée :**

- (A) échantillon de la pâte industrielle non formée.  
 (B) échantillon immergé dans  $H_2SO_4$  de densité  $1.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pendant 18 heures.  
 (C) échantillon calciné à 250 °C pendant 8 heures.  
 (D) échantillon calciné à 330°C pendant 8 heures.

### III-C-2) Masse active formée

Les résultats des analyses chimiques des échantillons A, B, C et D après formation sont regroupés dans le tableau III-3.

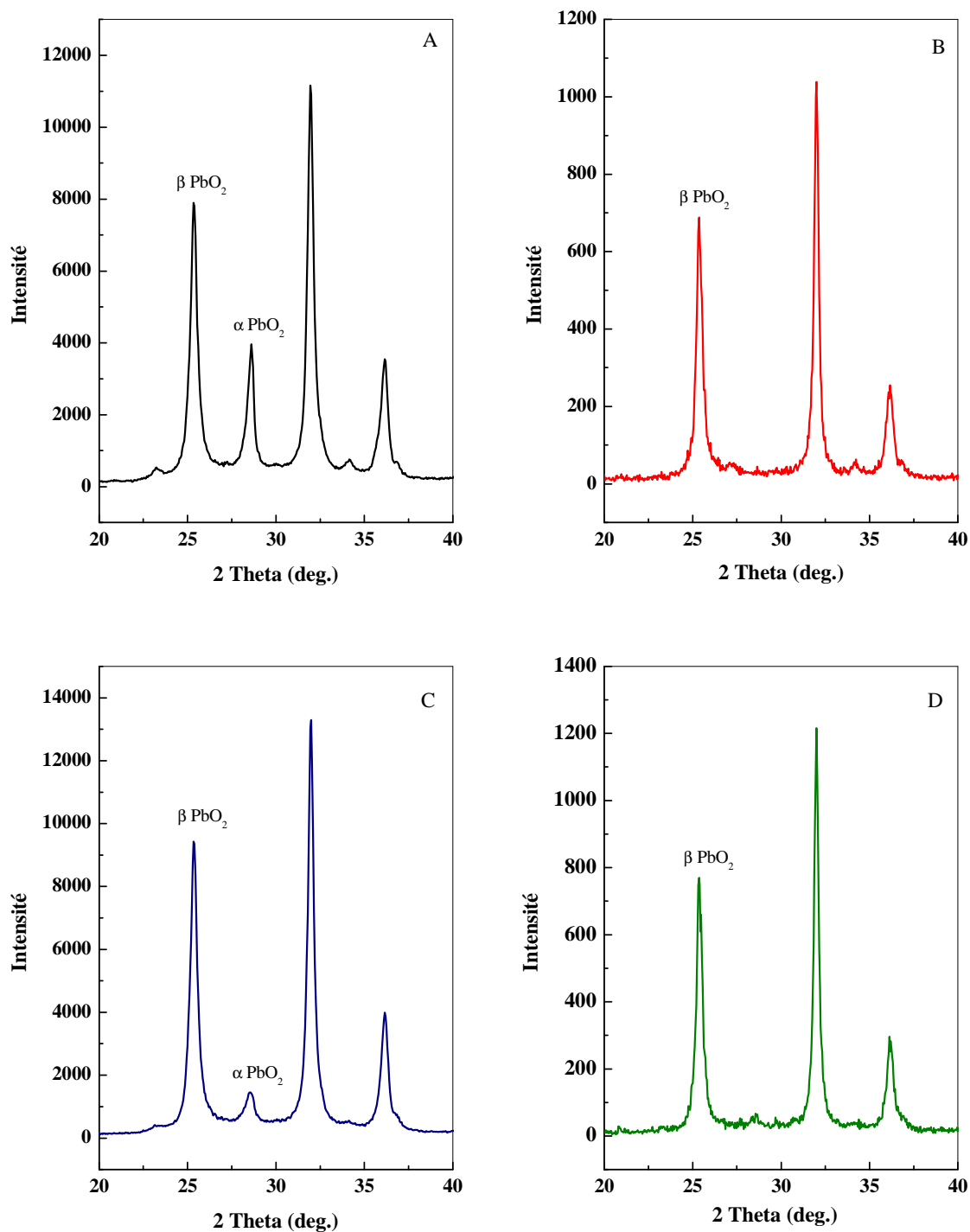
**Tableau (III-3) :** Résultats d'analyse chimique de la pâte formée.

Echantillons	% PbO <sub>2</sub>	% PbSO <sub>4</sub>
A	89.70	0.21
B	87.21	8.50
C	79.53	8.01
D	78.20	8.34

A partir de ces résultats, on constate que les pâtes formées obtenues à partir de l'oxydation des masses non formées traitées à des températures 250 et 330° C (C et D) ou bien immergées dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de densité 1.40 (B) présentent un taux de sulfate de plomb élevé (8%) par rapport à celui de la masse formée à partir de l'oxydation de l'échantillon (A) (0.21%) ce qui montre que l'oxydation de la masse A est presque totale.

#### III-C- 2-1) Analyse par diffraction R-X de la masse active formée

Les spectres de diffraction R-X des pâtes formées à partir de l'oxydation des échantillons A, B, C et D dans l'acide sulfurique de densité 1.05 g.cm<sup>-3</sup> sont illustrés sur la figure III-17. Les résultats de dépouillement des spectres R-X sont rassemblés dans le tableau III-4.



**Figures III-17 :** Spectres de diffraction R-X de la pâte formée :

- (A) échantillon de la pâte industrielle non formée
- (B) échantillon immergé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densité 1.40 g.cm<sup>-3</sup> pendant 18 heures
- (C) échantillon calciné à 250 °C pendant 8 heures.
- (D) échantillon calciné à 330°C pendant 8 heures.



**Tableau III-4** : Résultats de l'analyse par diffraction R-X de la pâte formée.

Echantillons	% $\alpha$ PbO <sub>2</sub>	% $\beta$ PbO <sub>2</sub>
A	27.51	72.43
B	0	91,66
C	13.60	78.30
D	0	91.99

Nous observons que l'oxydation de la plaque non formée (A) prélevée sur la chaîne de production donne un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$  PbO<sub>2</sub> et la teneur en  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> diminue lorsque la pâte est chauffée à 250° C (C) par contre pour les pâtes chauffées à 330° C (D) et immergées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B) donnent une seule phase  $\beta$  PbO<sub>2</sub> avec la disparition complète de  $\alpha$  PbO<sub>2</sub>. Ceci montre que le rapport  $\alpha / \beta$  PbO<sub>2</sub> est affecté par la teneur en sulfate tribasique de plomb présent dans la pâte.

A l'issue de ces résultats nous pouvons conclure que l'origine de  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> c'est le 3PbO.PbSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O présent dans la pâte non formée et  $\beta$  PbO<sub>2</sub> provient de l'oxydation de PbSO<sub>4</sub>. En outre l'eau de structure des cristaux de 3BS joue un rôle important pour la détermination de la composition de la masse positive de l'accumulateur au plomb.

### III-D) Conclusion

La pâte préparée par mélange de la poudre de plomb avec l'acide sulfurique conduit à la formation des sulfates de plomb dont la composition et la teneur dépend beaucoup de la quantité d'acide ajoutée. Jusqu'à 5 % en acide le sulfate tribasique de plomb hydraté 3BS constitue la phase majeure de la pâte. Il a été montré qu'au cours de l'immersion des plaques avant formation dans l'acide de densité 1.05 et 1.20 g.cm<sup>-3</sup> à différents temps, que le 3BS et le PbO sont instables en contact avec l'acide sulfurique, et se transforment progressivement par réaction acido-basique en sulfate monobasique de plomb 1BS et en sulfate de plomb PbSO<sub>4</sub>. Le processus de sulfatation est très affecté par la concentration d'acide et la composition de la pâte. Pendant l'immersion la teneur

de 3BS diminue car il se transforme en sulfate basique anhydre. La décomposition thermique de la pâte a montré une diminution de la quantité d'eau de structure et de l'énergie de déshydratation. Au cours de la formation les différentes phases présentes dans la pâte non formée se transforment en  $\text{PbO}_2$  à des proportions différentes en  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$ . Ce qui explique que le rapport  $\alpha / \beta$   $\text{PbO}_2$  dépend de la durée d'immersion de la plaque cuite dans l'acide (composition de la pâte non formée), de sa concentration et de la température.

Le  $\beta$   $\text{PbO}_2$  est le résultat de la transformation de  $\text{PbSO}_4$  qui apparaît au cours d'immersion et de l'électrolyse, suite aux réactions acido-basiques qui ont lieu entre  $\text{PbO}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ces réactions ont lieu à la surface de la masse donc dans les zones de pH acide. L'origine de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  est le  $3 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3BS) suite à une réaction qui a lieu à l'intérieur de la masse c'est-à-dire dans les zones basiques de la pâte.

La capacité et la durée de vie de la masse active positive diminuent avec la durée d'immersion dans l'acide. Cette diminution est très affectée par la concentration d'acide sulfurique.

---

**Références bibliographiques**

- [1] V.H. Dodson, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 5.
- [2] A.C. Simon, ed. D.H. Collins, *Batteries* 2, Pergamon Press London (1965) 63.
- [3] R. D. Prengaman, *J. Power Sources*, 144 (2005) 426.
- [4] S. Laruelle, S. Grugeon-Dewaele, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, *J. Power Sources* 77 (1999) 83.
- [5] L. Zerroual, F. Tedjar, J. Guitton, A. Mousser, *J. Power Sources* 41 (1993) 231.
- [6] L. Zerroual, N. Chelali, F. Tedjar, *J. Power Sources* 51 (1994) 425.
- [7] P. Rüetschi, B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 406.
- [8] J. Burbank, *Electrochem. Soc.* 104 (1957) 693.
- [9] V.H. Dodson, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 401.
- [10] A. C. Simon, E.L. Jones, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 760.
- [11] J. R. Pierson, *Electrochem. Technol.* 5 (1967) 323.
- [12] J. R. Armstrong, I. Dugdale, W.J. McCusker, in: D. H. Collins (Ed.), *Power Sources*, Pergamon, Oxford, (1968) 163.
- [13] D. Pavlov, Papazov, V. Iliev, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 8.
- [14] P. Ness, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 161.
- [15] E. Voss, J. Freundlich, in: DH Collins (Ed.), *Batteries*, Pergamon, Oxford, (1963) 73.
- [16] P. Rüetschi, J. Sklarchuk, R.T. Angstadt, in: DH Collins (Ed.), *Batteries*, Pergamon, Oxford, (1963) 89.
- [17] J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 10.
- [18] 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.
- [19] D. Pavlov, *J. Electroanal. Chem.* 72 (1976) 319.
- [20] D. Pavlov, Papazov G., *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2104.
- [21] G. Papazov, *J. Power Sources* 18 (1986) 337.
- [22] M. Dimitrov, D. Pavlov, T. Rogachev, M. Matrakova, L. Bogdanova, *J. Power Sources* 140 (2005) 168.
- [23] L.T. Lam, H. Ozgun, L.M.D. Cranswick, D.A.J. Rand, Pulsed, *J. Power Sources*, 42 (1993) 55-70.
- [24] D. Pavlov, S. Ruevski, T. Rogachev, *J. Power Sources*, 46 (1993) 337-348.

- [25] R. Kiessling, Lead acid battery formation techniques, Digatron Firing Circuits, Digatron, (1992) 2.
- [26] E.L. Lawrence, R.J. Ball, R. Evans, R. Stevens, J. Power Sources, 110 (2002) 125-132.
- [27] D. Pavlov, E. Bashtavelova, J. Power Sources 30 (1990) 77.
- [28] Z. Takehara, K. Kanamura, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 13.
- [29] I. Dreir, F. Saez, P. Charf, R; Wagner, J. Power Sources, 85 (2000) 117-130.
- [30] K.R. Bullock, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 662.
- [31] F. Vallat-Joliveau, A.Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2710-2716.
- [32] W.O. Butler, C.J. Venuto, D.V. Wisler, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 1339.
- [33] J. Armstrong, I. Dugdale, W.J. Cusker, in D.H. Collins(ed.), Power Sources, Pergamon, Oxford, (1967) 163.
- [34] G. Sterr, Electrochim. Acta, 15 (1970) 1221.
- [35] J. Burbank, E.J. Ritchie, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 125.
- [36] P. Rüetschi, B.D. Cahan, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 367.
- [37] E. Skoludea, J. Kawasnik, K. Novac, J. Kranska, Electrochim. Acta, 17, 8 (1972) 1359.
- [38] N. Bagshaw, K.P. Wilson, Electrochim. Acta, 10 (1965) 867.
- [39] M. T. Lin, Y. Y. Wan, Electrochim. Acta 31 (1986) 565.
- [40] E.J. Taylor, G.A. Shina, D.T. Peters, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 483.
- [41] J. S. chen, L.F. Wang, J. Power Sources, 70 (1998) 269-275.
- [42] L.T. Lam, A.M. Vecchio-Sadus, H. Ozgun and D.A.G.J. Rand, J. Power Sources, 38 (1992) 87.
- [43] D. Pavlov, G.Papazov, J. Electrochem. Soc., 6 (1976) 339.
- [44] I.M. Steele, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J. of Solid State Chem., 132 (1997) 173-181.
- [45] F. Vallat-Joliveau, A.Delahaye-Vidal, M. Figlarz, A. de Guibert, J. of Power Sources, 55 (1995) 97-100.
- [46] P. Rütschi, R. Angstadt, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 1323.
- [47] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Joliveau-Vallat, L. Torcheux A.Delahaye-Vidal, J. of Power Sources 72 (1998) 126-131.

# *CHAPITRE IV*

## **Effet du pH sur la conversion électrochimique de $\text{PbSO}_4$**

## Chapitre IV

### *Effet du pH sur la conversion électrochimique de $PbSO_4$*

Dans ce chapitre nous nous intéressons au mécanisme d'oxydation du sulfate de plomb préparé à partir de la pâte industrielle. Le sulfate de plomb qui est utilisé comme précurseur de la masse active positive et qui est présent dans les cristaux de 3BS donne par oxydation électrochimique dans différents milieux deux variétés de bioxyde de plomb  $\alpha$  et  $\beta$   $PbO_2$ . L'étude est basée sur la diffraction R-X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermique (ATG, ATD et DSC) et l'analyse chimique.

#### **IV-1) Introduction**

Au cours de la production des accumulateurs au plomb, la pollution causée par le plomb et la poudre d'oxyde de plomb a un effet néfaste sur l'environnement. Par conséquent des tentatives ont été faites afin de trouver un nouveau matériau propre et moins polluant que la poudre de plomb [1]. La possibilité d'utiliser le sulfate de plomb comme précurseur de la matière active positive a été étudiée par Yan et Hu [2]. L'utilisation du sulfate de plomb comme matériau d'électrode à la place de la poudre de plomb dans la fabrication des accumulateurs au plomb présente beaucoup d'avantages à savoir :

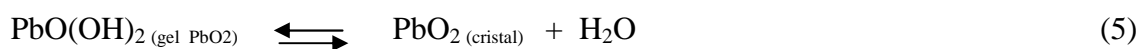
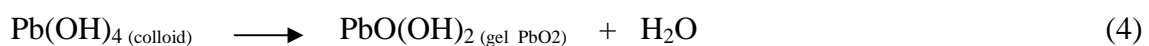
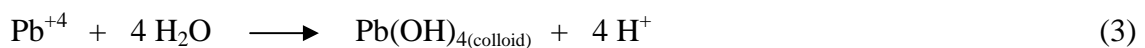
1. Le  $PbO_2$  obtenu par oxydation du  $PbSO_4$  a une grande porosité. Par ce que l'augmentation de la porosité permet à l'électrolyte de diffuser à l'intérieur de la plaque et d'autre part elle permet de réduire l'encapsulation du bioxyde de plomb par du sulfate de plomb au cours de la décharge [3].
2. Le curing est une étape très importante dans la chaîne de production de la batterie au plomb afin d'oxyder le plomb libre contenu dans la poudre de plomb, l'utilisation du sulfate de plomb à la place de la poudre de plomb peut éliminer l'étape du curing car le  $PbSO_4$  ne contient pas de plomb libre [4].

3. L'énergie électrique est préservée lors de l'utilisation du sulfate de plomb comme précurseur pour la masse active positive [5].
4. Le mélange de la poudre de plomb avec l'acide au cours de la production de la batterie nécessite une grande concentration d'acide sulfurique ce qui provoque un grand dégagement de chaleur, l'utilisation du  $PbSO_4$  évite ce problème avec l'utilisation de faible concentration de  $H_2SO_4$ .

Comprendre les mécanismes d'oxydation du sulfate de plomb en bioxyde de plomb en milieu sulfurique est très important pour l'amélioration de la capacité de la plaque positive de l'accumulateur au plomb [6-8]. Plusieurs auteurs [9-19] ont constaté que le sulfate de plomb joue un rôle intermédiaire dans le mécanisme de formation de  $PbO_2$  pour le procédé de fabrication de la masse active positive de l'accumulateur au plomb, la transformation de  $PbSO_4$  en  $PbO_2$  et son importance sur les performances de l'accumulateur au plomb a été étudiée par différents auteurs [2, 20-23].

Des études ont été faites sur l'obtention du  $\beta$   $PbO_2$  par oxydation du sulfate de plomb en milieu sulfurique [24]. Takehara et Kanamura [13, 14, 24] ont étudié l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le processus d'oxydation de  $PbSO_4$  en  $PbO_2$  sur un substrat en or et en argent. D. Pavlov *et al.* [25, 26] ont étudié l'influence de la concentration de  $H_2SO_4$  sur le mécanisme d'oxydation de  $PbSO_4$  sur une électrode en plomb. Les résultats obtenus montrent que  $\alpha$   $PbO_2$  se forme à faible concentration de  $H_2SO_4$  et  $\beta$   $PbO_2$  à concentration élevée.

L'oxydation de  $PbSO_4$  en  $PbO_2$  durant la charge de l'accumulateur en plomb se présente comme suit [19, 21, 27].



## IV-2) Etude expérimentale

### IV-2-1) Préparation du sulfate de plomb

Le sulfate de plomb est préparé en faisant agir une solution d'acide acétique (12%) à chaud sur une pâte industrielle non formée. Le produit recueilli est lavé abondamment à l'eau distillée et séché à l'étuve à 70°C pendant 24 heures. Le sulfate de plomb obtenu est identifié par diffraction R-X.

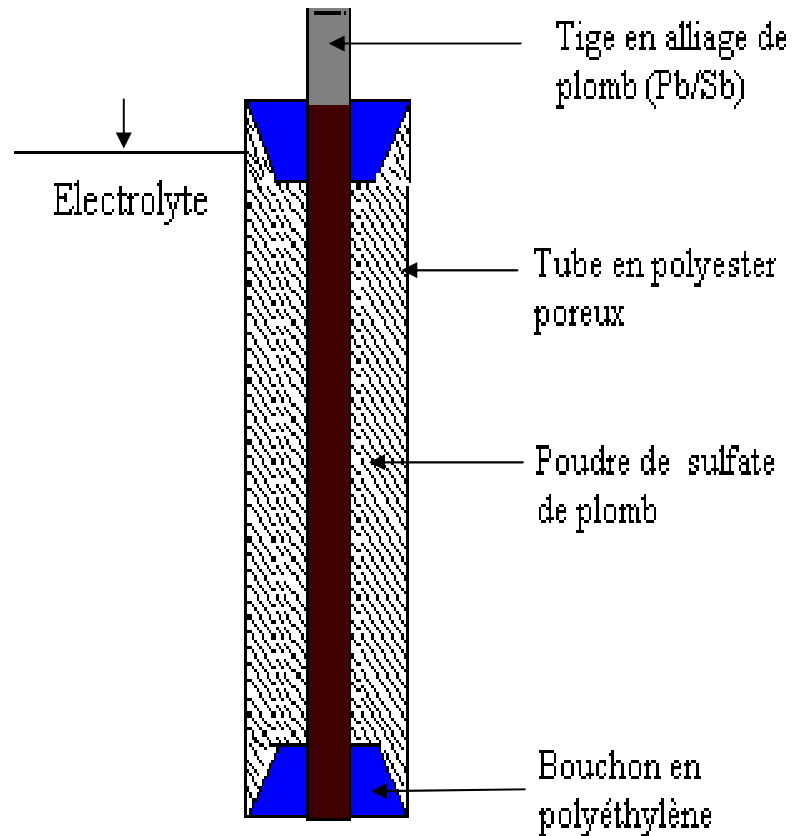
### IV -2 -2) Préparation des électrodes et synthèse du bioxyde de plomb

Les électrodes type tubulaires représentées sur la figure IV-1 ont été réalisées en introduisant le sulfate de plomb dans un tube poreux en polyester. Une tige en alliage de plomb (5% Sb) est enfoncée dans la pâte servant de conducteur électronique. Ces électrodes sont utilisées comme anode, comme cathode nous avons utilisé une grille en plomb.

Les électrodes préparées ont été oxydées avec une intensité de courant égale à 50 mA dans différents milieux à savoir :  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  et NaOH dont le pH varie de 0 à 14.

Après l'oxydation, les pâtes récupérées ont été lavées à chaud à l'acétate d'ammonium saturé puis lavées à l'eau distillée et séchées dans une étuve à 60°C pendant une nuit ensuite broyées et tamisées. L'identification des différents échantillons a été faite par analyse chimique, par diffraction R-X, par analyse thermique (ATG, ATD et DSC) et par spectroscopie électronique à balayage (MEB).





**Figure IV-1** : Schéma de l'électrode tubulaire utilisée.

### IV-3) Résultats expérimentaux

#### IV-3-1) Le sulfate de plomb

##### a) Diffraction R-X

Le spectre relatif au sulfate de plomb préparé est représenté sur la figure IV-2. Nous avons obtenu une bonne concordance entre les distances réticulaires relatives au  $PbSO_4$  préparé et celles de la fiche A.S.T.M (N<sup>o</sup> 36-1461).

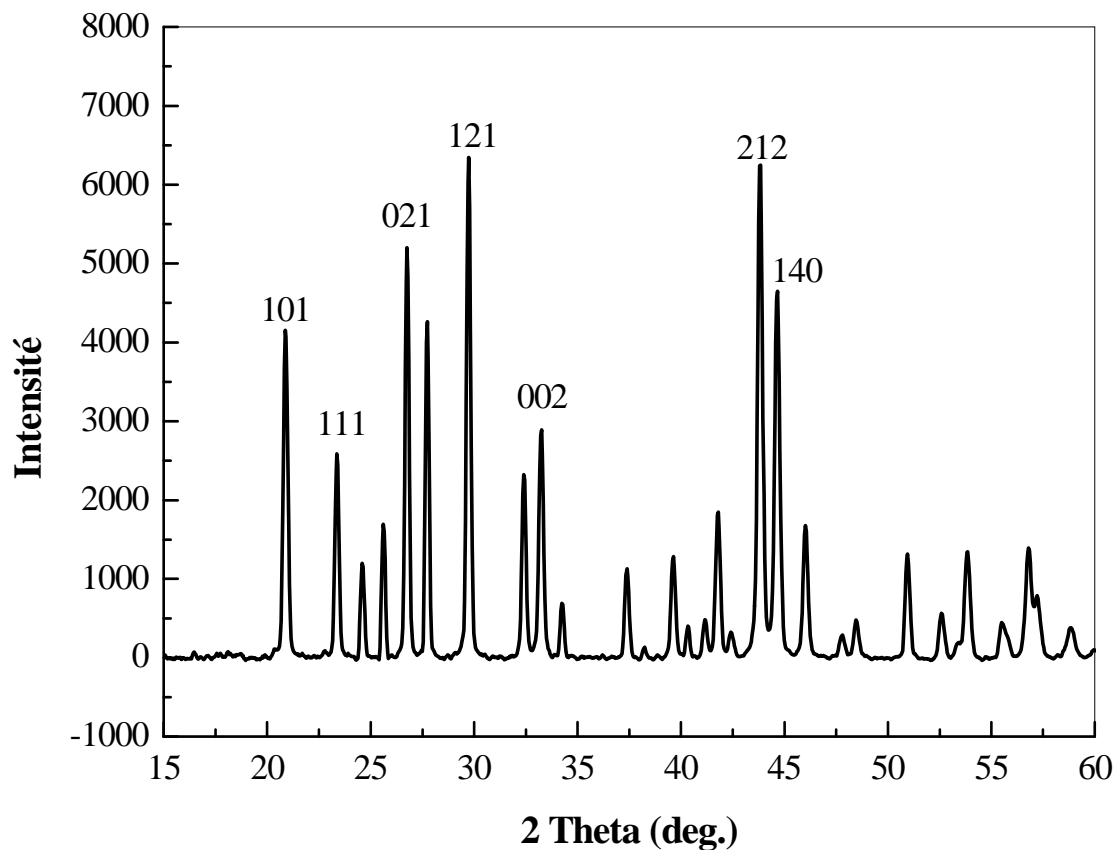


Figure IV-2 : Spectre de diffraction R-X de  $PbSO_4$ .

### IV-3-2) Le bioxyde de plomb

#### IV-3-2-1) Résultats de l'analyse par diffraction R-X du $PbO_2$ formé à différents pH

Les figures IV-3 et IV-4 représentent la superposition des spectres de  $PbO_2$  obtenu par oxydation de  $PbSO_4$  respectivement dans des solutions de pH variant entre 0 et 14. L'analyse des spectres des pâtes oxydées montre qu'elles sont constituées de deux phases de bioxyde de plomb ( $\alpha$  et  $\beta$   $PbO_2$ ) et les raies de ces spectres s'indexent parfaitement avec celles des fiches à A.S.T.M de  $\alpha$   $PbO_2$  (N<sup>0</sup>11-541) et  $\beta$   $PbO_2$  (N<sup>0</sup>25-447) confirmant la présence de ces deux phases.

Les résultats de dépouillement des différents spectres sont rassemblés dans le tableau IV-1.

**Tableau IV-1:** Résultats de l'analyse par diffraction R-X de l'évolution de pourcentage de  $\alpha$  et de  $\beta$   $PbO_2$  en fonction du pH.

pH	0	3	6	9	12	13	13.5	14
% $\beta$ $PbO_2$	100	100	100	100	100	100	80	20
% $\alpha$ $PbO_2$	0	0	0	0	0	0	20	80

D'après ce tableau on constate que le  $PbSO_4$  oxydé dans des solutions dont le pH varie de 0 à 13 conduit à la formation d'une seule phase  $\beta PbO_2$ , alors que le  $PbSO_4$  oxydé à pH 13,5 et 14 donne un mélange de deux phases  $\alpha$  et  $\beta PbO_2$ . A la lumière de ces résultats on peut donc conclure que lorsqu'on augmente la concentration en  $OH^-$  on a la prédominance de  $\alpha$   $PbO_2$  par rapport à  $\beta$   $PbO_2$ , cela veut dire que le rapport  $\alpha / \beta$   $PbO_2$  dépend du pH du milieu de formation. D. Pavlov *et al.* [25, 26, 28, 29] montrent que le  $PbO_2$  obtenu par oxydation du plomb en milieu sulfurique donne deux phases  $\alpha$  et  $\beta$   $PbO_2$ , les quantités de ces deux phases dépendent de la concentration de  $H_2SO_4$ . Alors que E. Ahlbert *et al.* [30, 31] ont constaté que le rapport  $\alpha/\beta$   $PbO_2$  augmente avec l'augmentation du diamètre des cations insérés lors de l'oxydation du plomb en milieu acide en présence des sels perchlorates.

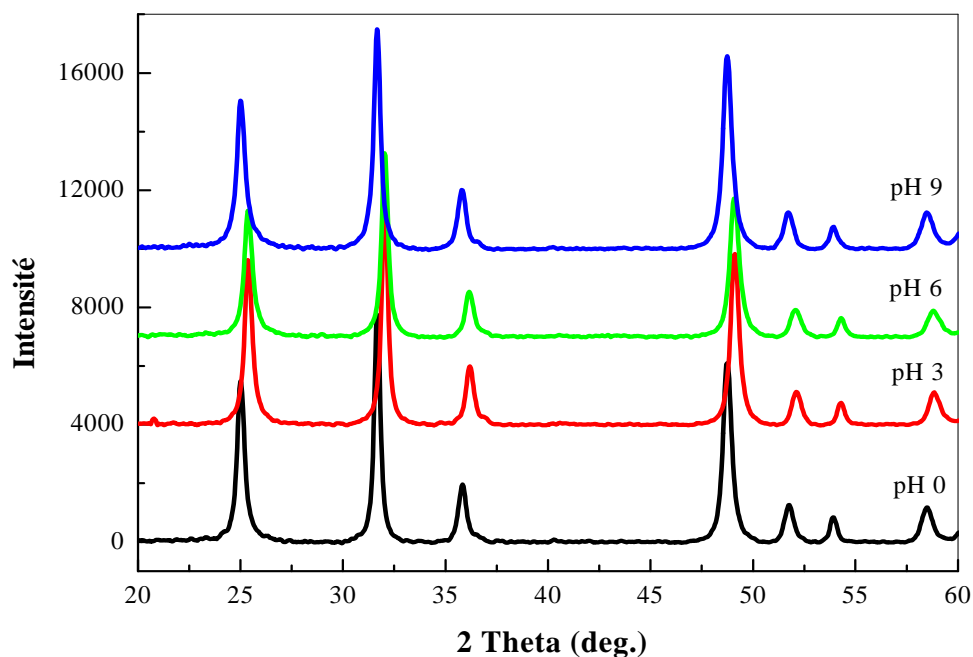


Figure IV-3 : Spectres de diffraction R-X de  $\text{PbO}_2$  formé par oxydation de  $\text{PbSO}_4$  dans différents milieux (pH = 0-9).

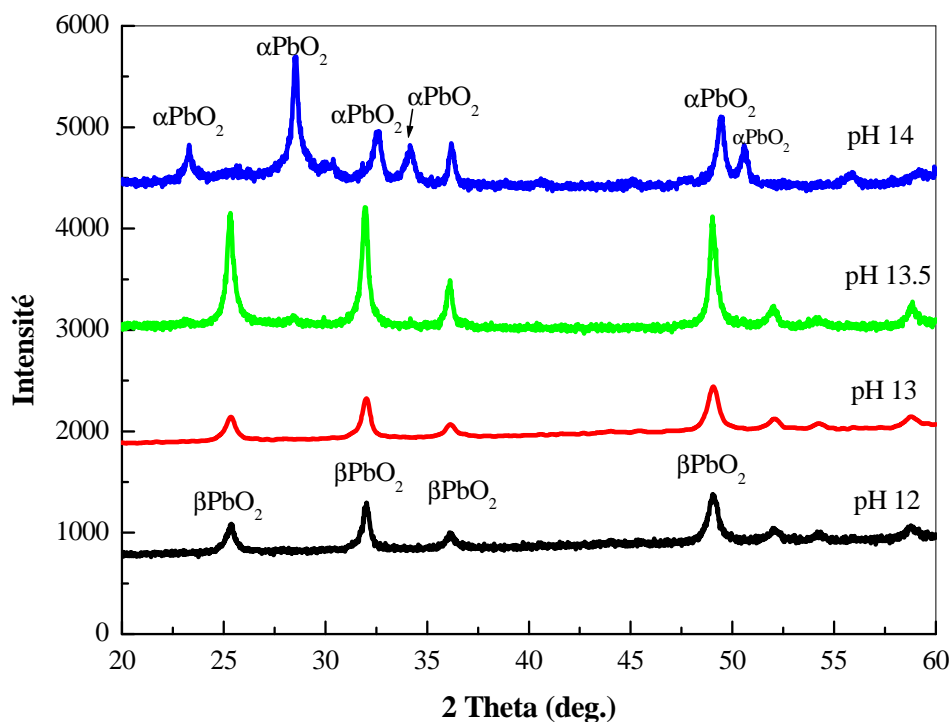


Figure IV-4 : Spectres de diffraction R-X de  $\text{PbO}_2$  formé par oxydation de  $\text{PbSO}_4$  dans différents milieux (pH = 12-14).

### A- 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 [32]. 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 de  $\alpha$  et 110 de  $\beta$   $PbO_2$ .

La figure IV-5 représente la variation de la taille des grains en fonction du pH du milieu de formation de  $PbO_2$  (pH 0 - 13). On remarque que la taille des cristaux de  $PbO_2$  formé varie linéairement avec le pH et la taille des grains diminue lorsque le pH du milieu augmente, cela veut dire que la partie gel (amorphe) augmente et la partie cristalline de  $PbO_2$  diminue (c'est-à-dire on a une amorphisation du grain de  $PbO_2$ ). On peut conclure que le pH du milieu de formation de  $PbO_2$  influe sur la taille des cristaux de bioxyde de plomb formé.

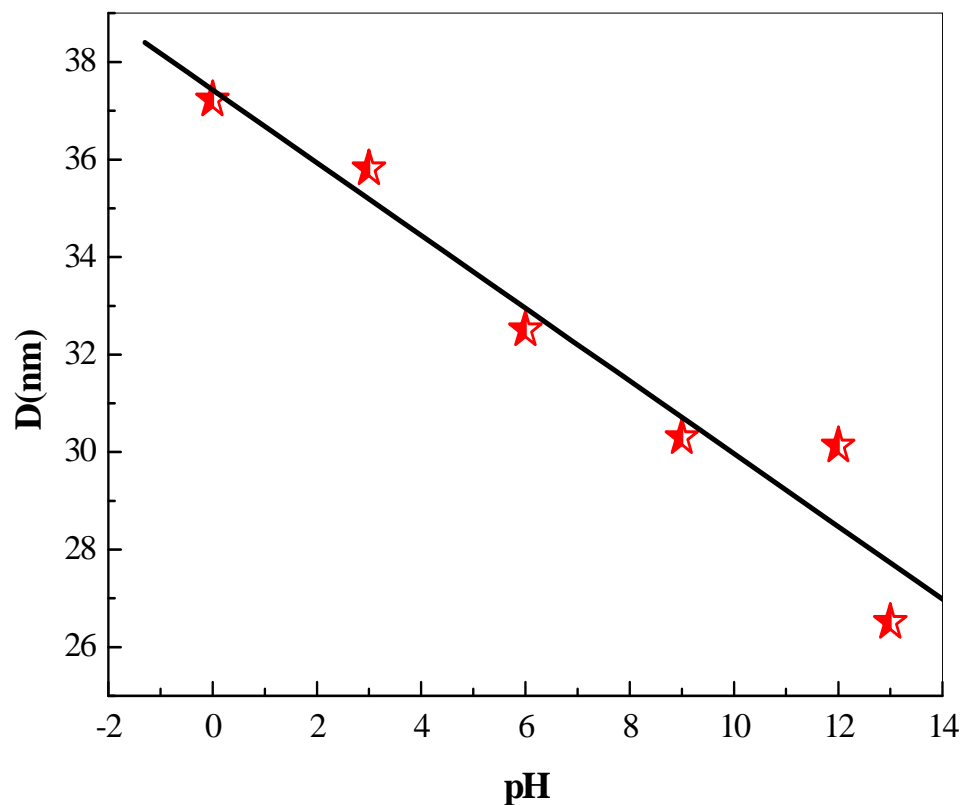
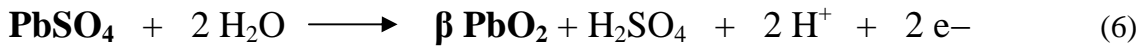


Figure IV-5 : Variation de la taille des grains de  $PbO_2$  en fonction du pH de milieu de formation.

**B- Mécanisme de formation de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  par oxydation de  $\text{PbSO}_4$** 

La transformation de  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{PbO}_2$  a un important effet sur la performance de l'accumulateur au plomb. Elle a été étudiée par plusieurs auteurs [6, 20, 22] plus particulièrement par Pavlov et ses collaborateurs [20, 21]. La réaction qui a lieu se fait selon:

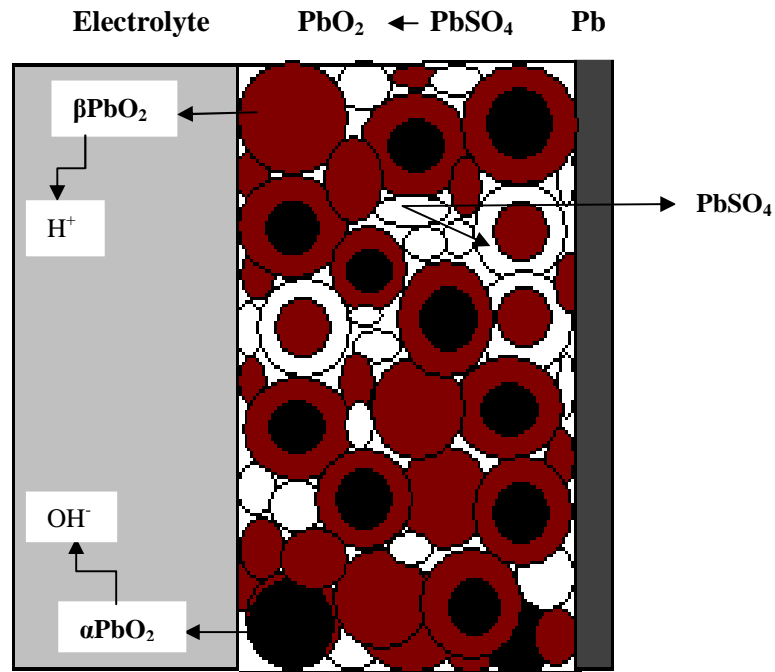


Le potentiel d'équilibre de cette réaction est donné par l'équation ci-dessous qui dépend du pH de la solution d'acide sulfurique [33].

$$E = 1.628 - 0.88 \text{ pH} + 0.029 \log a_{\text{HSO}_4^-}$$

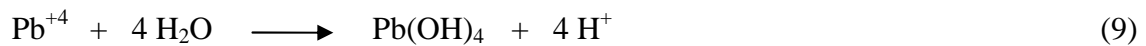
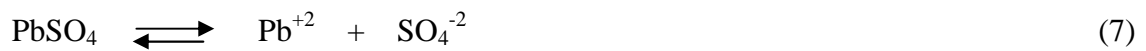
Le pH local au niveau des pores de la masse active est acide ce qui donne la formation de  $\beta \text{PbO}_2$ .

Dans notre travail nous avons montré que jusqu'à pH 13 on a la présence d'une seule phase  $\beta \text{PbO}_2$ . Alors qu'à pH 13.5 on a la formation de deux phases  $\alpha$  et  $\beta \text{PbO}_2$  et à pH 14 on a la prédominance de la phase  $\alpha$  par rapport à  $\beta \text{PbO}_2$  (le pH à l'intérieur des pores de la masse active est basique). Le processus de formation de  $\text{PbO}_2$  est schématisé par la figure IV-6.



**Figure IV-6** : Schéma de transformation de  $PbSO_4$  en  $\alpha$  et  $\beta$   $PbO_2$ .

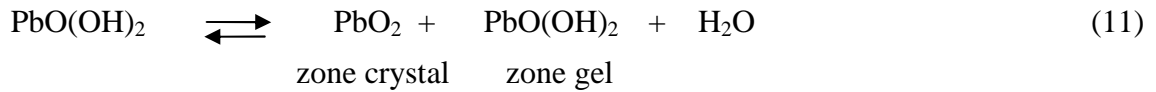
Quelle que soit le pH du milieu, le processus d'oxydation de  $PbSO_4$  en  $PbO_2$  est comme suit :  
 Tout d'abord, les cristaux de  $PbSO_4$  se dissolvent pour donner les ions  $Pb^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ . Puis les ions  $Pb^{2+}$  diffusent au niveau de l'électrode afin d'être oxydé en ions  $Pb^{4+}$ , ces derniers sont instables en solution, ils se transforment en molécules de  $Pb(OH)_4$ .



$Pb(OH)_4$  se déshydrate pour donner la partie gel des particules de  $PbO_2$ .



$PbO(OH)_2$  représente la partie gel de la particule de  $PbO_2$ . Un deuxième processus de déshydratation prend place afin de former la partie cristalline des particules de  $PbO_2$ .



Les particules de  $PbO_2$  s'interconnectent entre elles pour former des agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats.

#### IV-3-2-2) Résultats de l'analyse chimique

Le tableau IV-2 représente les résultats de l'analyse chimique de  $PbO_2$  provenant de l'oxydation du sulfate de plomb à différents pH.

**Tableau IV-2 :** Résultats de l'analyse chimique de  $PbO_2$  obtenu par oxydation du  $PbSO_4$  à différents pH.

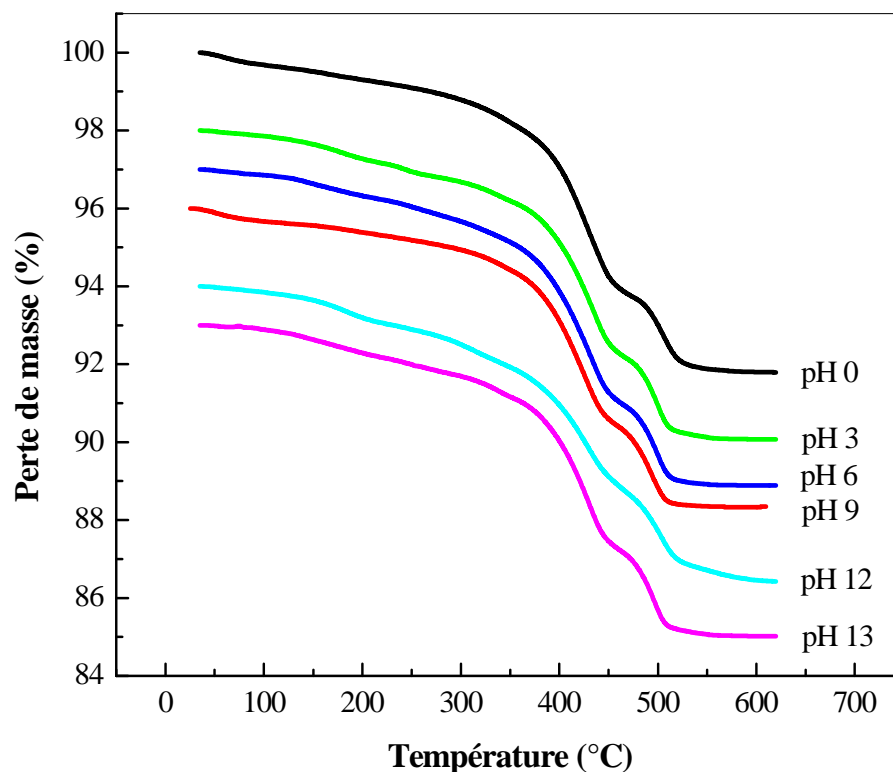
Echantillons	% $PbO_2$	% $PbSO_4$
pH = 0	92.69	2.21
pH = 3	93.59	1.94
pH = 6	92.39	2.37
pH = 9	92.09	3.26
pH = 12	89.70	4.58
pH = 13	87.61	3.26
pH = 13,5	92.69	4.95
pH = 14	87.60	0.75

D'après ces résultats on remarque que la formation de  $PbSO_4$  n'est pas totale donnant ainsi une composition qui varie avec la valeur du pH. Pour les pH basiques, on obtient une teneur faible en  $PbO_2$  ceci prouve que le  $PbO_2$  est plus amorphe.



### IV-3-2-3) Résultats de l'analyse thermique

Les résultats d'analyse thermique des différents échantillons de  $PbO_2$  sont représentés sur les figures IV-7, IV-9 et IV-10. L'analyse est effectuée dans des plages de température qui vont de l'ambiante jusqu'à 600°C sous atmosphère d'azote.

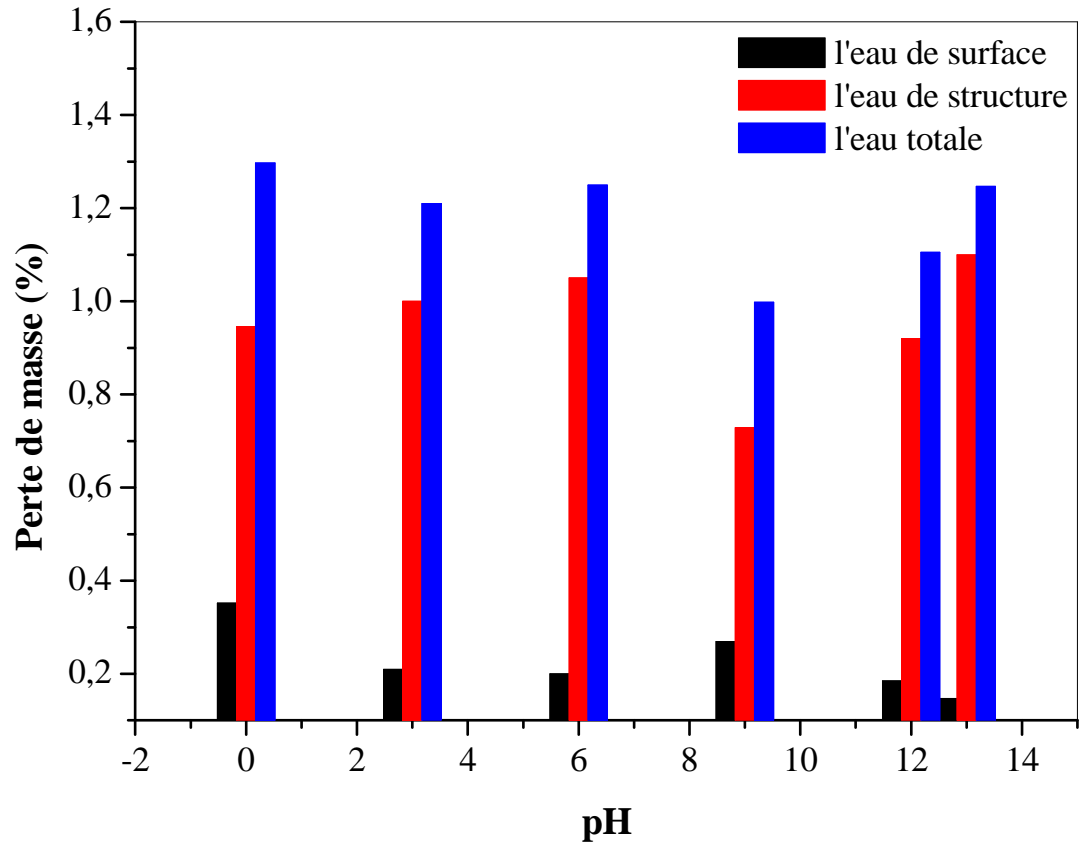


**Figure VI-7 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) du  $PbO_2$  formé à différents pH.

L'examen des courbes de la figure VI-7 montre trois plages de température :

- Entre 25 et 100°C, on observe une perte de poids qui correspond au départ de l'eau de surface.
- Entre 100 et 270°C, on a le départ de deux types d'eau de structure. La première à 180° C et la deuxième à 240° C.
- Entre 270 et 500° C une importante perte de poids liée à la perte d'oxygène qui conduit à la formation d'oxydes intermédiaires  $PbO_x$ .

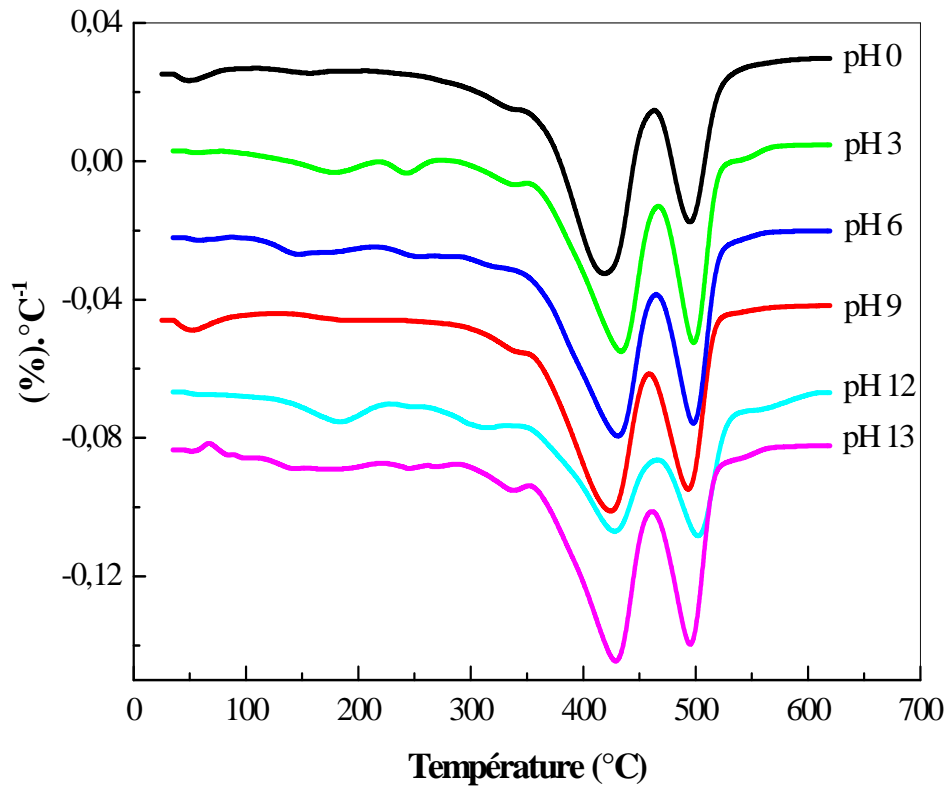
La figure VI-8 montre l'évolution de la perte en masse en fonction du pH. On constate que le pH du milieu de formation influence considérablement sur les teneurs en eau de surface et de structure.



**Figure VI-8 :** Evolution de la teneur en eau contenue dans le  $PbO_2$  formé à différents pH.

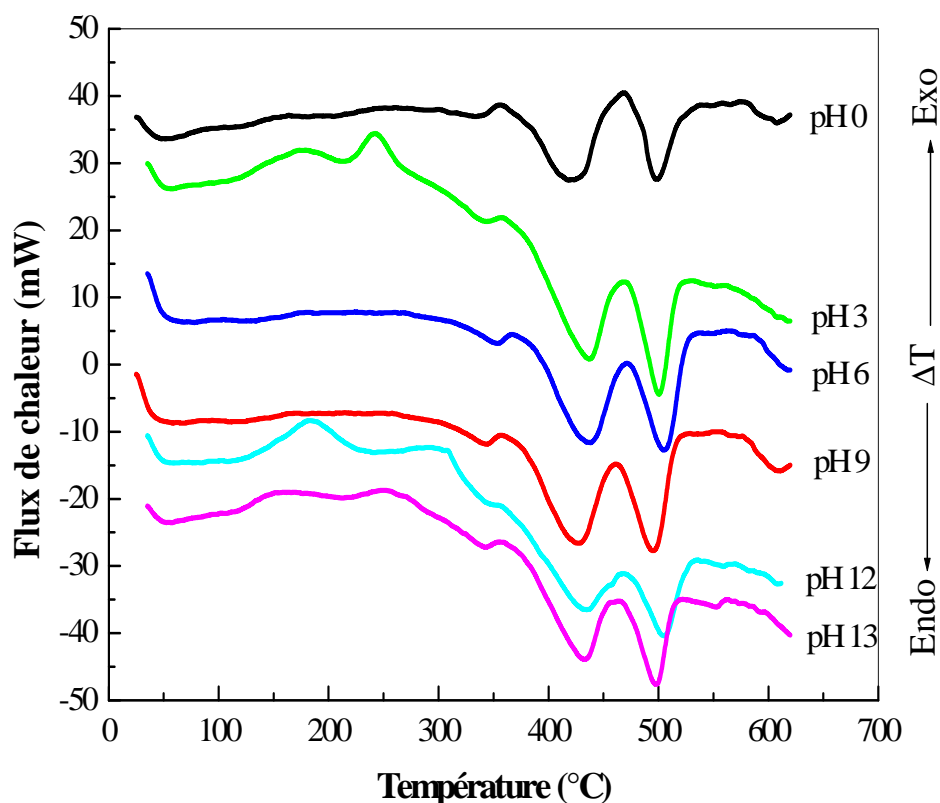
La figure VI-9 présente les courbes DTG relatives aux différents échantillons.

- Dans la première plage de température : On enregistre un pic à  $60^\circ\text{C}$  relatif à l'eau de surface.
- Dans la deuxième plage de température : On enregistre deux pics respectivement à  $170$  et à  $250^\circ\text{C}$  relatifs au départ de la première et la deuxième eau de structure.
- Dans la troisième plage de température : On enregistre trois pics à  $340$ , à  $430$  et à  $500^\circ\text{C}$  relatifs au départ de l'oxygène.



**Figure VI-9 :** Evolution de la dérivée de la perte de masse de la masse active formée à différents pH en fonction de la température (DTG).

Sur la figure VI-10 on représente les courbes DSC relatives aux différents échantillons. Jusqu'à une température de 100°C on observe un pic endothermique qui correspond au départ de l'eau de surface. Dans la plage de température comprise entre 170 et 340°C apparaissent deux pics exothermiques correspondant au départ des deux types d'eau de structure. Au-delà de 340°C on enregistre trois pics endothermiques correspondant au départ d'oxygène et l'apparitions des oxydes intermédiaires.



**Figure VI-10 :** Courbes DSC relatives au  $PbO_2$  formé à différents pH.

Les valeurs des énergies de déshydratation et de déshydroxylation des masses actives préparées à différents pH et qui sont calculées à partir des courbes DSC sont rassemblées dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3 :** Valeurs des énergies de déshydratation et de déshydroxylation de  $PbO_2$  obtenu par oxydation du  $PbSO_4$  à différents pH.

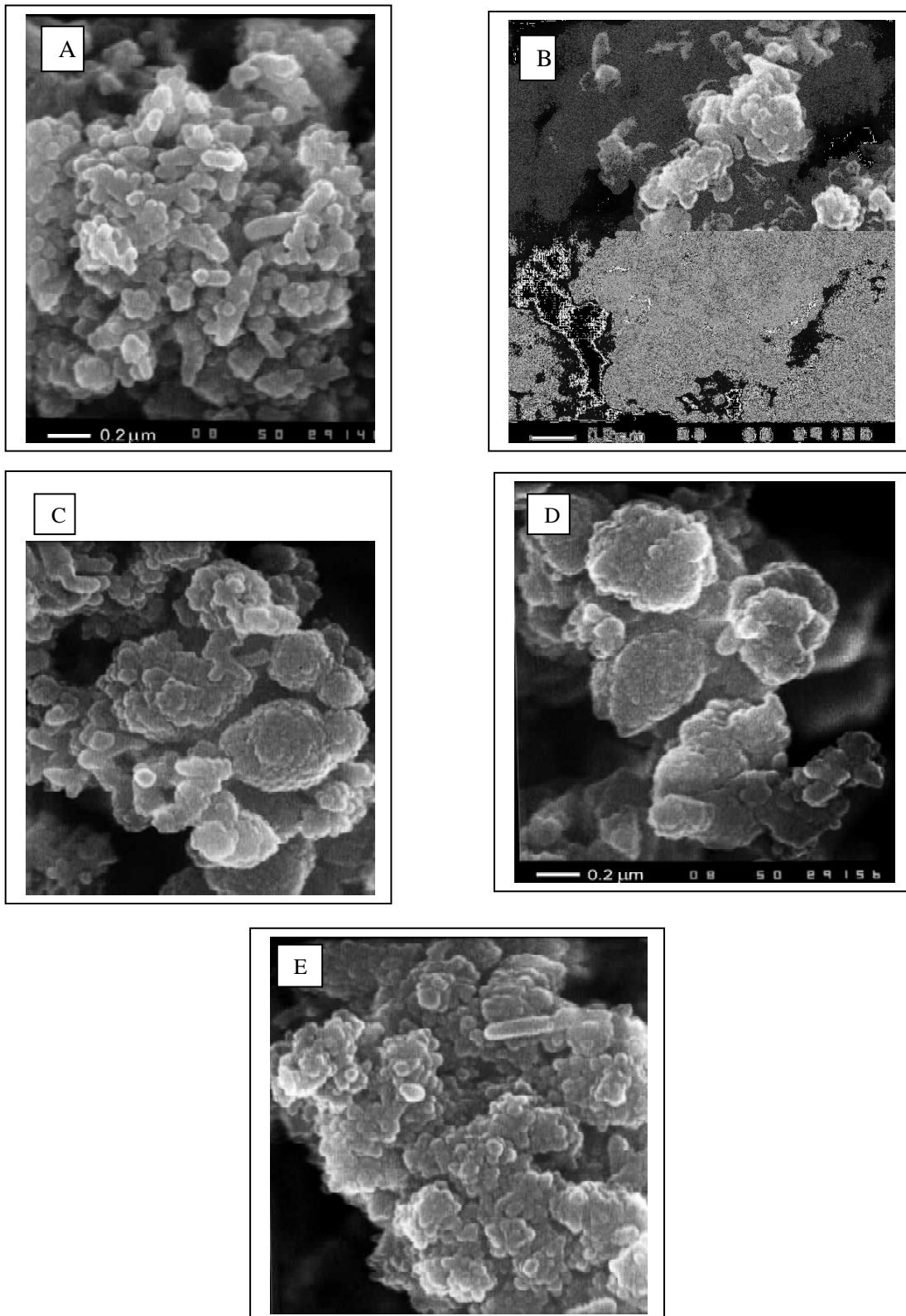
Echantillons	Energie de deshydratation ( $J.g^{-1}$ )	Energie de deshydroxylation ( $J.g^{-1}$ )
0	5.49	–
3	2.49	13.84
6	4.46	14.99
9	8.93	–
12	–	19.59
13	2.71	16.02

On remarque que l'eau chimisorbée nécessite plus d'énergie que l'eau physisorbée. On constate aussi que le pH du milieu influe sur l'énergie de déshydroxylation. Cette dernière est plus importante pour les oxydes préparés en milieu alcalin par rapport à ceux obtenus en milieu neutre et acide. Ceci confirme l'amorphisation de  $PbO_2$  en milieu alcalin et la concordance de ces résultats avec ceux obtenus par diffraction R-X.

#### IV-3-2-4) Microscopie électronique à balayage

Pour examiner la structure et la morphologie des grains de nos échantillons préparés, nous avons suivi l'évolution de l'état de surface par microscopie électronique à balayage. La figure VI-11 présente les photos de  $PbO_2$  formé à différents pH.

On remarque que le pH du milieu de formation affecte beaucoup la morphologie de la masse active positive. On observe que les échantillons A et B sont composés d'un ensemble de particules individuelles en forme d'aiguilles de taille différente formant ainsi des agglomérats par contre les échantillons C, D et E sont constitués d'un ensemble de cristaux de  $PbO_2$  plus compact de même forme.



**Figure IV-11:** Examen au microscopie électronique à balayage des cristaux de  $\text{PbO}_2$  formé par oxydation de  $\text{PbSO}_4$  à différents pH : A) pH 3, B) pH 6, C) pH 9, D) pH 12, E) pH 13.

#### IV-4) Réactivité électrochimique de $PbO_2$ formé à différents pH

Dans le but de comparer la réactivité électrochimique du  $PbO_2$  formé dans différents milieux, nous avons effectué des décharges lentes en imposant à nos électrodes de travail une intensité de courant cathodique égale à 1 mA 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 IV-12). L'électrode de référence est une électrode en  $Hg/Hg_2SO_4$  et la contre électrode est un disque de platine. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) de densité  $1.28 \text{ g.cm}^{-3}$ .

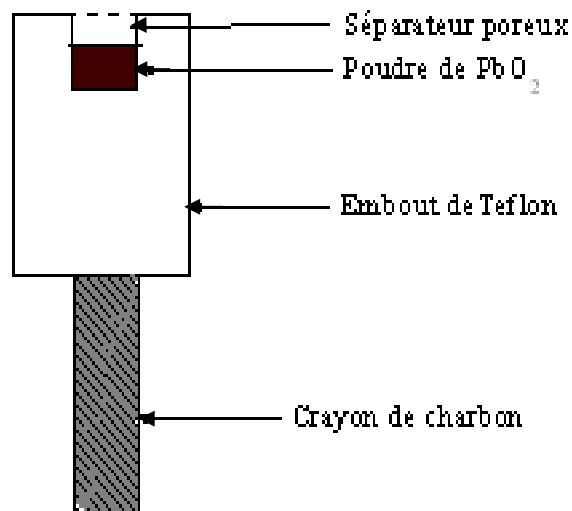
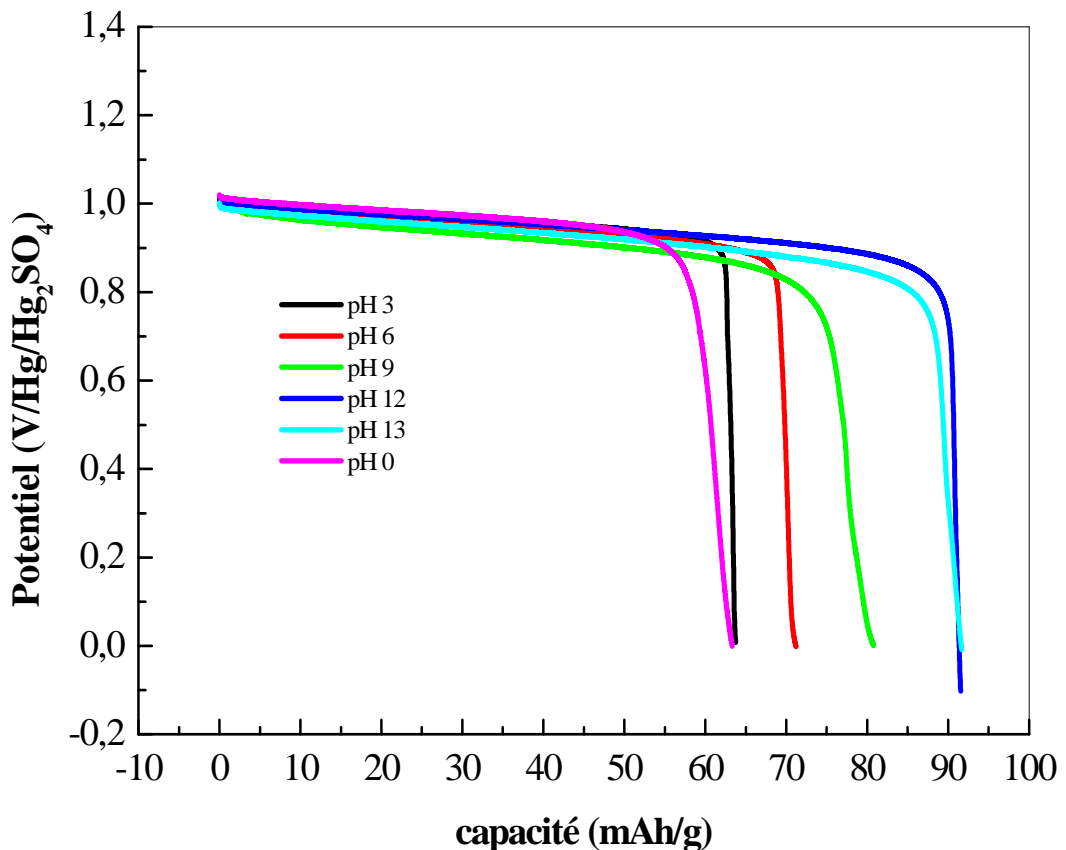


Figure IV-12 : Schéma de l'électrode de travail.

La figure IV-13 représente les courbes de la variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de bioxyde de plomb.

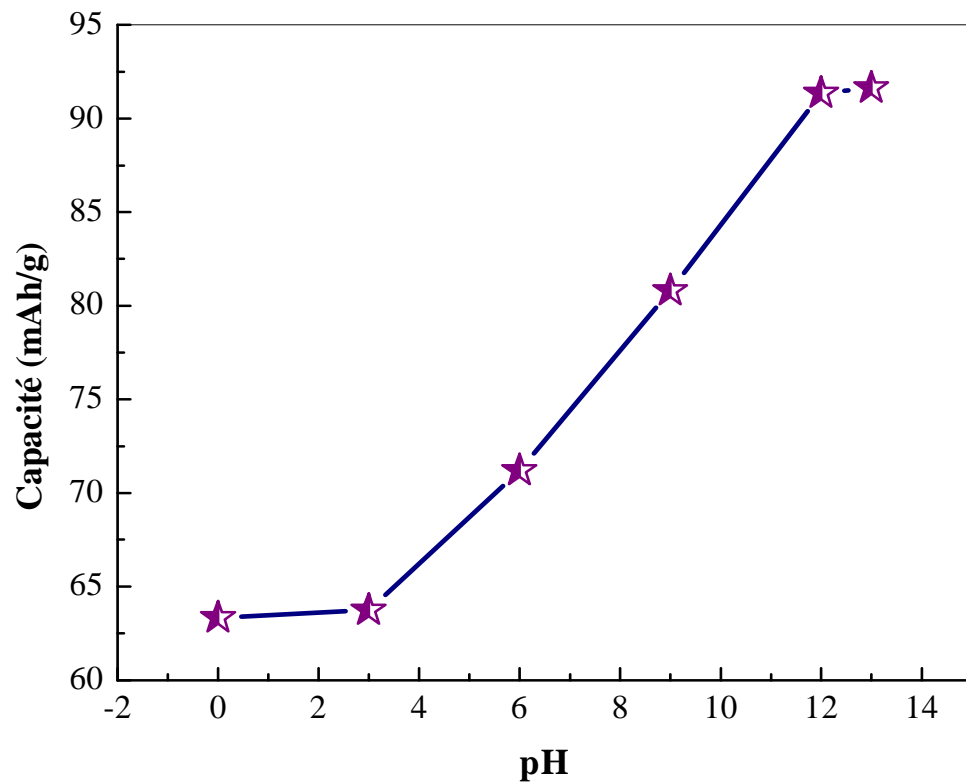


**Figure IV-13** : Variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de  $PbO_2$  formé par oxydation de  $PbSO_4$  à différents pH.

D'après ces courbes on constate que chaque électrode présente un palier correspondant à la réduction de  $PbO_2$  en  $PbSO_4$ . Nous observons aussi que la chute ohmique déterminée à l'enclenchement est moins importante et presque la même pour tous les échantillons et que la meilleure capacité de décharge est obtenue pour le bioxyde de plomb formé à pH 13 par contre la mauvaise capacité est obtenue pour le  $PbO_2$  formé à pH 0.

La figure IV-14 montre l'influence du pH de milieu d'oxydation de  $PbSO_4$  en  $PbO_2$  sur la capacité de décharge de nos échantillons.





**Figure IV-14 :** Variation de la capacité de décharge de  $\text{PbO}_2$  en fonction du pH de milieu de formation de  $\text{PbO}_2$ .

D'après cette figure, on observe trois plateaux : Vers les pH acide la capacité est presque constante, vers les pH neutre la capacité varie linéairement avec le pH du milieu de formation de  $\text{PbO}_2$  et vers les pH basique la capacité devient presque constante. On peut conclure que lorsque la taille des cristallites diminue la diffusion du proton  $\text{H}^+$  à travers les mésopores de la masse active est importante car la surface spécifique est grande.

#### IV-5) Conclusion

Nous avons montré que l'oxydation du sulfate de plomb présent dans les cristaux de sulfate tribasique de plomb hydraté dans différents milieux conduit à la formation de  $\beta \text{PbO}_2$  à faible pH et à un mélange de  $\alpha$  et  $\beta \text{PbO}_2$  à pH élevé. D'autre part le pH du milieu de formation de  $\text{PbO}_2$  influe considérablement sur la taille des grains, la teneur en eau de surface et de structure, la morphologie du  $\text{PbO}_2$  et la capacité de décharge de la masse active.

*Références bibliographiques*

- [1] F. Du Melle, The global and urban environment: the need for clean power systems, *J. Power Sources* 71 (1998) 7-11.
- [2] Z. Yan, X. Hu, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 402-405.
- [3] W-H. Kao, High-performance positive paste for lead–acid batteries, *J. Electrochem. Soc.* 143 (9) (1996) 2841-2846.
- [4] D. Hardy, R. Marx, New developments in battery oxide production, *J. Power Sources* 38 (1992) 75-85.
- [5] Z. Shengyong, H. Lianzhi, Chinese lead–acid battery industry 2 (1999) 24.
- [6] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 71.
- [7] N.A. Hampson, S. Kelly, K. Peters, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 91.
- [8] P. Casson, N.A. Hampson, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 87.
- [9] D. Pavlov, G. Papazov, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 2104.
- [10] L. Zerroual, J. Guitton, *Surf. and Coatings tech.*, 31 (1987) 253.
- [11] D. Pavlov, Z. Diner, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol.* 127 (4) (1980) 855-863.
- [12] Z. Takehara, K. Kanamura, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1643.
- [13] Z. Takehara, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 13.
- [14] Z. Takehara, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1604.
- [15] P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2529.
- [16] A. Czerwinski, M. Zelazowska, M. Grden, K. Kuc, J.D. Milewski, A. Nowacki, G. Wojcik, M. Kopczyk, *J. Power Sources* 85 (2000) 49.
- [17] B. Monahov, D. Pavlov, A. Kirchev, S. Vasilev, *J. Power Sources*, 113 (2003) 281.
- [18] M. Hejabi, A. Oweisi, N. Gharib, *J. Power Sources*, 158 (2006) 944-948.
- [19] A. Kirchev, A. Delaille, M. Perrin, E. lemaire, F. Mattera *J. Power Sources*, 170 (2007) 495-512.
- [20] D. Pavlov, I. Balkanov, T. Halachev, P. Rachev, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3189.
- [21] D. Pavlov, E. Bashtavelova, *J. Power Sources*, 30 (1990) 77.
- [22] E. Hameenoja, N.A. Hampson, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 449.
- [23] Z. Takehara, *J. Power Sources*, 30 (1990) 55-75.

- [24] Z. Takehara, J. Power Sources, 85 (2000) 29.
- [25] B.Monahov,D.Pavlov, A. Kirchov and S.Vasilev J. Power Sources 113 (2003) 281-292.
- [26] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, J. Power Sources, 137 (2004) 288-308.
- [27] D.Pavlov, I. Balkanov, T .Halachev, P.Rachev, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 189.
- [28] D. Pavlov, J. Electroanal. Chem., 118 (1981) 167.
- [29] D. Pavlov, V. Naidenov, S. Ruevski, J. Power Sources, 161 (2006) 658.
- [30] E. Ahlbert, B. Berghult, J. Power Sources, 32 (1990) 243.
- [31] I. Patersson, E. Ahlberg and B. Berghnlt, J. Power Sources, 76 (1998) 98-105
- [32] P.Scherrer, Gottinger Nachrichten, 2 (1918) 98.
- [33] S.C. Barnes, R.T. Mathieson, in: D.H. Collins (Ed.), Batteries 2, Prengamon Press, Oxford, (1965) 41.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

L'objet de notre travail porte essentiellement sur l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb.

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, la calorimétrie différentielle à balayage et la microscopie électronique à balayage et d'autres méthodes complémentaires telle que l'analyse chimique. La chronopotentiométrie a été utilisé afin de tester la capacité de décharge de nos électrodes.

Comme nous l'avons montré, la pâte non formée est composée de sulfate tribasique de plomb hydraté (3BS) en phase majeure, de  $(\alpha + \beta)$   $\text{PbO}$  et en faible quantité de sulfate monobasique de plomb (1BS). Nous avons constaté que l'immersion des plaques avant formation dans l'acide de densité 1.05 et 1.20  $\text{g.cm}^{-3}$  à différents temps influe sur la stabilité de 3BS et de  $\text{PbO}$  qui se transforme progressivement par des réactions acido-basiques pour donner le 1BS et le  $\text{PbSO}_4$ . C'est-à-dire le taux de sulfatation de la pâte augmente et la pâte devient totalement anhydre. La décomposition thermique de la pâte a montré une diminution de la quantité d'eau de structure et de l'énergie de déshydratation. Le chauffage à 330 °C ou l'immersion prolongée de la pâte dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.40  $\text{g.cm}^{-3}$  conduit au départ de l'eau de structure suite à la transformation de la phase hydratée 3BS respectivement en phase déshydratée  $4\text{PbO.PbSO}_4$  (4BS) et en  $\text{PbSO}_4$ .

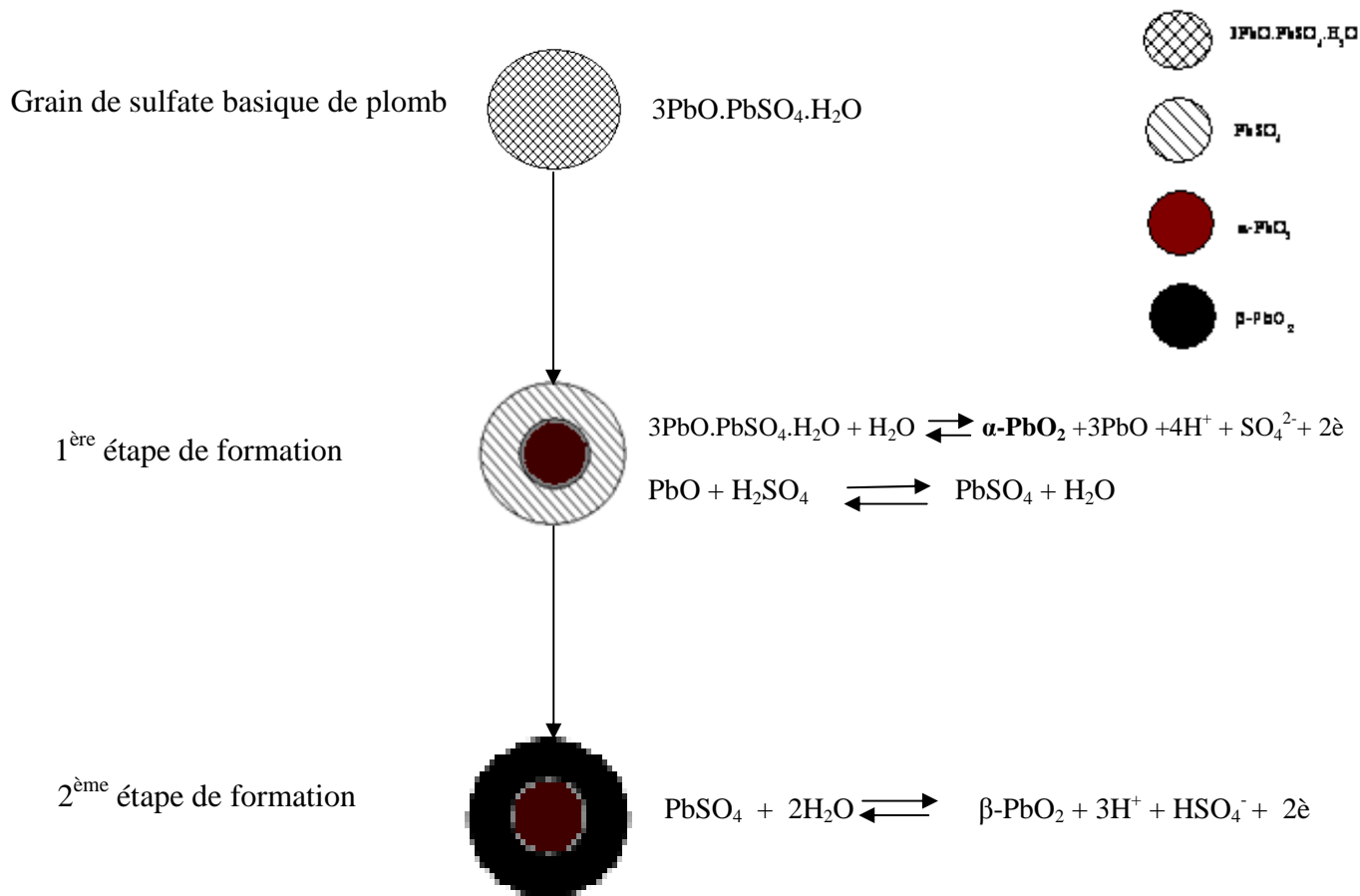
Au cours de l'oxydation de la pâte non formée, les différentes phases présentes dans la pâte se transforment en  $\text{PbO}_2$  à des proportions différentes en  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$ . L'analyse chimique a montré que la teneur de sulfate de plomb augmente avec le temps de séjour des plaques dans l'électrolyte et la concentration d'acide. Les résultats d'analyse physique ont montré que le départ de l'eau de structure présent dans les cristaux de 3BS provoque une disparition complète de la phase  $\alpha$   $\text{PbO}_2$ , ce qui montre que l'origine de  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  est le  $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$  (3BS) suite à une réaction qui a lieu dans les zones basiques internes de la pâte. Le  $\beta$   $\text{PbO}_2$  est le résultat d'oxydation de

$\text{PbSO}_4$  provenant de l'action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur l'oxyde de plomb au cours de l'immersion et pendant l'électrolyse, cette phase se forme à la surface dans les zones acides de la pâte. Par conséquent le rapport  $\alpha / \beta \text{PbO}_2$  est très affecté par la composition de la pâte positive non formée et la concentration d'acide, ce qui influe considérablement sur la durée de vie de la matière active positive.

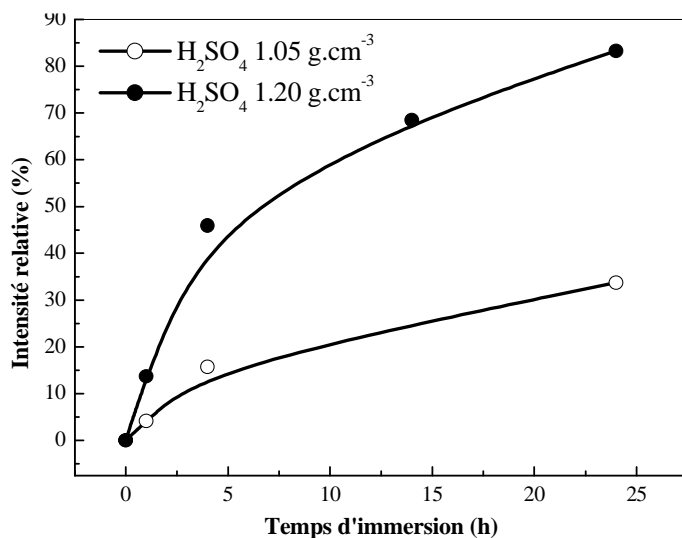
Au cours de l'oxydation électrochimique de  $\text{PbSO}_4$  présent dans les cristaux de 3BS nous avons montré que le pH du milieu de formation influe d'une façon remarquable sur la composition, la taille des cristallites et la morphologie de la masse active positive. À faible pH on a la présence de  $\beta \text{PbO}_2$  et à pH élevé on a un mélange de deux phases  $\alpha$  et  $\beta \text{PbO}_2$ . C'est-à-dire le rapport  $\alpha / \beta \text{PbO}_2$  dépend du pH de milieu de formation de la masse active positive. L'analyse thermique a montré que le pH du milieu de formation influe considérablement sur les teneurs en eau de surface et de structure. La plus grande capacité est obtenue pour le  $\text{PbO}_2$  formé à pH élevé ceci est expliqué par l'amorphisation des petites particules de  $\text{PbO}_2$  obtenues en milieu alcalin.

En résumé, ces résultats expérimentaux doivent être pris en considération dans la technologie de la fabrication de la batterie au plomb, par ce que l'immersion des plaques dans l'acide sulfurique avant formation et l'utilisation de sulfate de plomb comme précurseur de la masse active positive influe beaucoup sur la composition et la durée de vie de l'électrode positive de l'accumulateur au plomb.

# ANNEXE



**Figure 1** : Schéma représentatif du mécanisme de formation des de deux variétés de  $\text{PbO}_2$ .



**Figure 2** : Evolution temporelle du taux de  $\text{PbSO}_4$  pendant l'immersion de la masse non formée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (DRX).



- Les résultats de dépouillement des spectres R-X des échantillons A, B, C et D de la pâte non formée avant formation sont rassemblés dans le tableau (III-1).

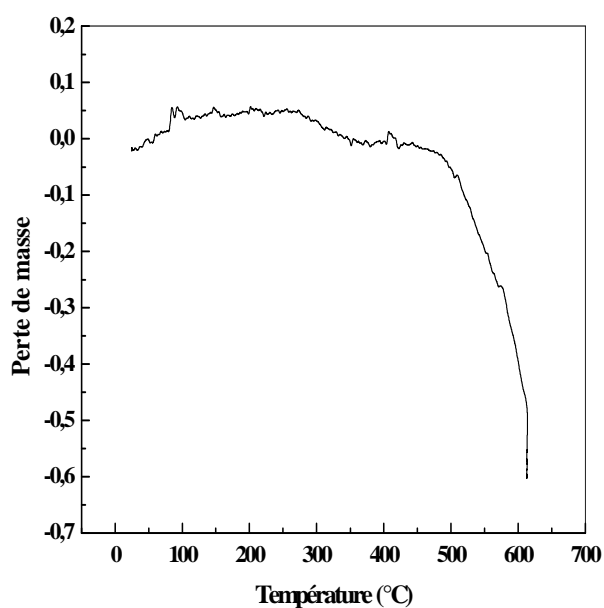
**Tableau III-1:** Résultats de l'analyse par diffraction R-X des différents sulfates basiques de plomb.

Echantillons (%)	4BS	3BS	1BS	$\alpha$ PbO	$\beta$ PbO	PbSO <sub>4</sub>
A	0	42.06	8.60	32.68	16.65	0
B	0	0	14.30	0	0	85.60
C	0	37.05	10,4	31.61	15.20	0
D	100	0	0	0	0	0

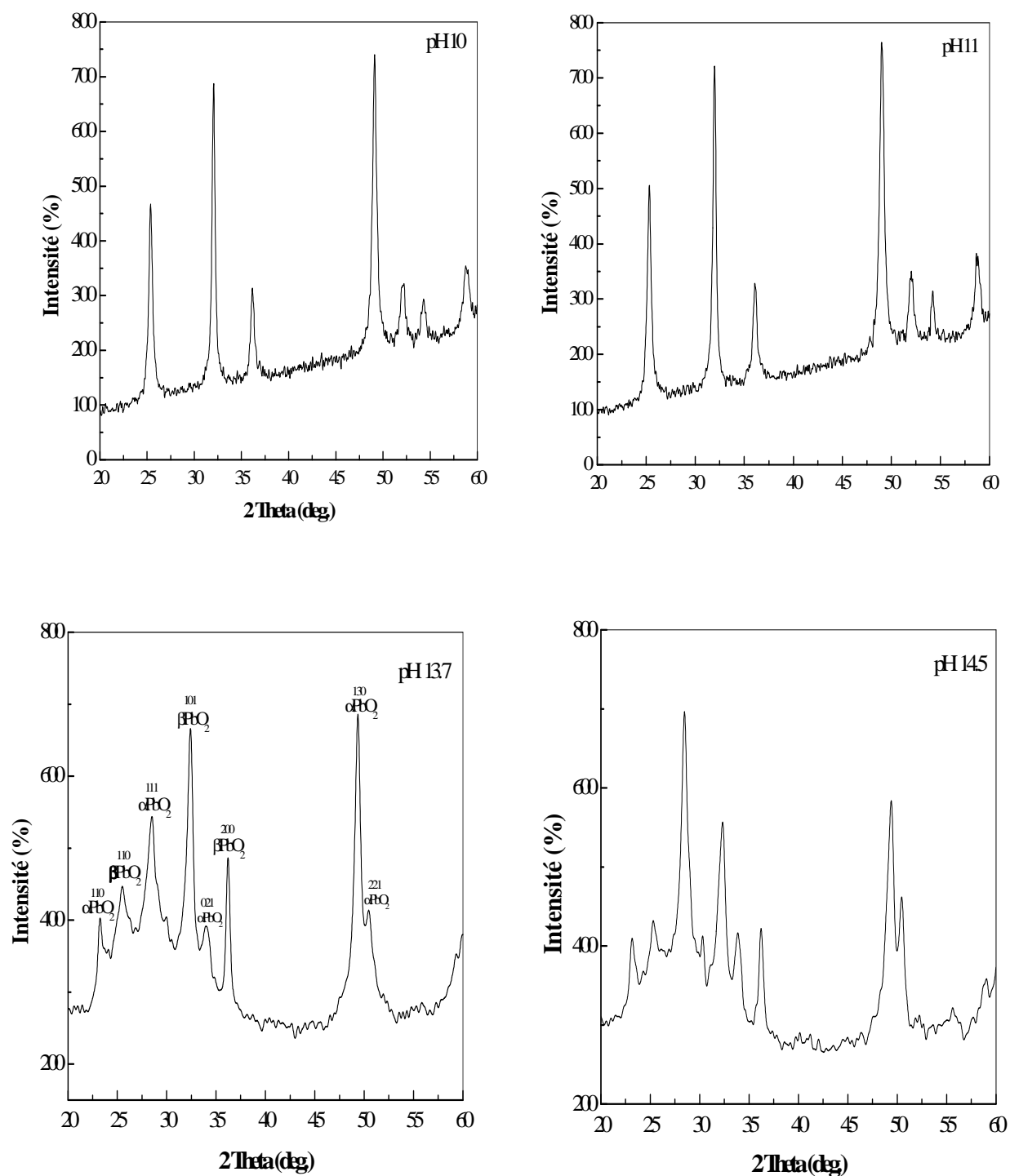
- Les distances réticulaires correspondant aux raies caractéristiques du PbSO<sub>4</sub> synthétisé et celles de la fiche A.S.T.M sont comparées sur le tableau 1.

**Tableau 2 :** Raies caractéristiques du PbSO<sub>4</sub> comparés à celles de la fiche A.S.T.M.

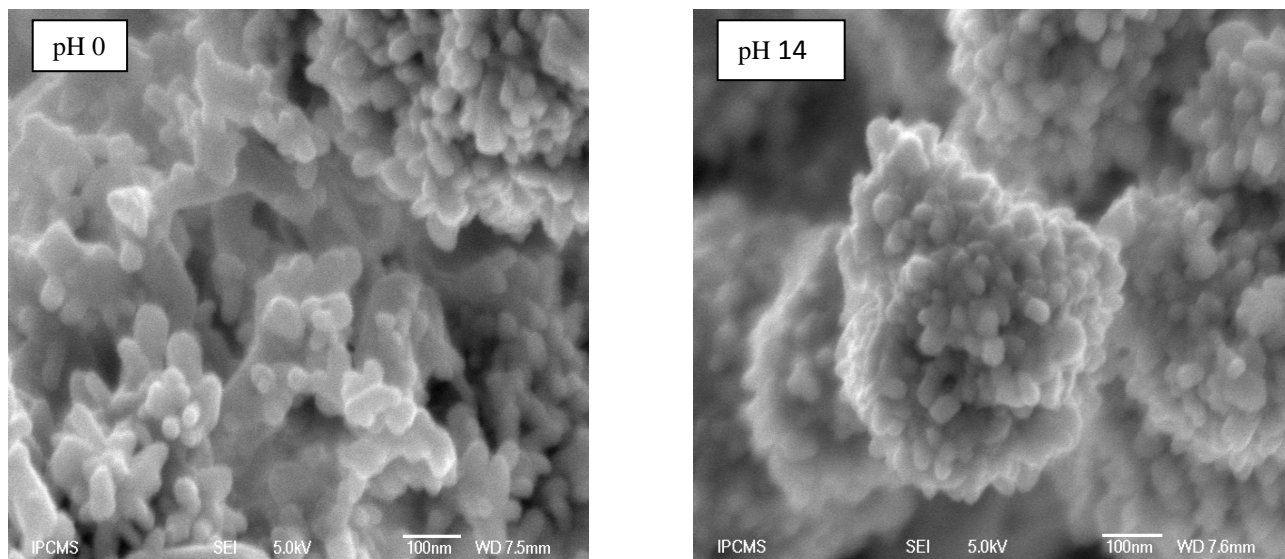
2 $\theta$ (deg.)	d (Å) calculé	d (Å) de la fiche A.S.T.M	h k L
20.87	4.25	4.26	1 0 1
23.35	3.806	3.81	1 1 1
26.75	3.329	3.33	0 2 1
29.71	3.00	3.00	1 2 1
33.24	2.69	2.70	0 0 2
43.78	2.06	2.06	2 1 2
44.74	2.02	2.02	1 4 0



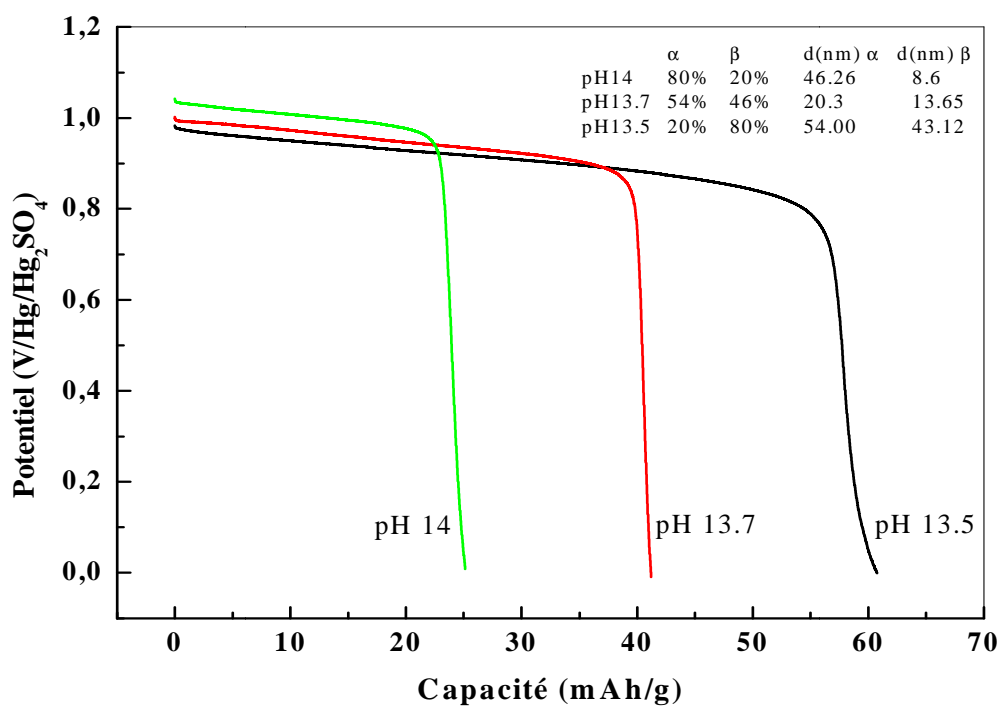
**Figure 3 :** Courbe thermogravimétrique (ATG) relative au PbSO<sub>4</sub>.



**Figure 4 :** Spectres de diffraction R-X de  $\text{PbO}_2$  formé par oxydation de  $\text{PbSO}_4$  dans différents milieux.



**Figure 5:** Examen au microscopie électronique à balayage de  $\text{PbO}_2$  formé par oxydation de  $\text{PbSO}_4$  en milieu acide et basique.



**Figure 6 :** Variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de  $\text{PbO}_2$  formé par oxydation de  $\text{PbSO}_4$  en milieu basique.

11-549

d	3.12	2.74	2.63	3.83	$\alpha$ -PbO <sub>2</sub> ALPHA LEAD DI OXIDE				
I/I <sub>1</sub>	100	70	70	12					
Rad. CuK $\alpha$	$\lambda$ 1.5418	Filter Ni	Dia. 344 mm	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off 6.31 I/I <sub>1</sub> G.C. DIFFRACTOMETER				3.83	12	110			
Ref. K.A. GROSS, AUSTRALIAN DEFENCE SCIENTIFIC SERVICE, DEFENCE STANDARDS LABORATORIES, DEPT. OF SUPPLY, MELBOURNE				3.12	100	111			
Sys. ORTHORHOMBIC S.G. Pbcn (60) AUSTRALIA				2.97	15	020			
a, 4.938 b, 5.939 c, 5.486 A 0.8314 C 0.9237				2.74	70	002			
a b c Z 4 Dx 9.875				2.63	70	021			
Ref. P. RUETSCHI AND B.D. CAHAN, J. ELECTROCHEM. SOC. 104 406-413 (1957)				2.48	20	200			
HIGH-ANGLE REFLECTIONS TAKEN FROM ZASLAVSKY ET AL., DOKLADY AKAD. NAUK SSSR 75 559 (1950).				2.23	6	112			
D.S.L. SAMPLE PREPARED BY METHOD OF S.E. CLARKE, J. ELECTRODEPOSITORS TECH. SOC. 12 26 (1937).				2.02	6	022			
RUETSCHI AND CAHAN GIVE A LINE AT 3.53 Å WHICH PROBABLY ARISES FROM SOME $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .				1.89	30	220			
				1.84	45	130,202			
				1.79	30	221			
				1.64	15	113			
				1.56	17	222,023			
				1.53	30	311,132			
				1.43	20	041,312			
				1.37	15	312			
				1.31	15	223			
				1.26	20	330			
				1.24	30	241,400			
				1.20	40	204,313			
REPLACES 10-212									

25-447

PbO <sub>2</sub> - Beta -	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Lead Oxide Plattnerite, syn	3.5	100	110	0.9617	2	332
	2.797	88	101	0.9514	4	501
	2.480	21	200	0.9492	2	223
	2.437	2	111	0.9343	<1	511
	2.217	1	210	0.9323	2	303
	1.8559	52	211	0.9274	3	422
	1.7534	12	220			
	1.6941	6	002			
	1.5670	9	310			
	1.5253	12	112			
	1.4849	10	301			
	1.3986	6	202			
	1.3459	<1	212			
	1.2739	8	321			
	1.2391	2	400			
	1.2179	5	222			
	1.1683	2	330			
	1.1503	6	312			
	1.1327	4	411			
	1.1083	2	420			
	1.1044	1	331			
	1.1008	3	103			
	1.0062	5	213			
	1.0001	2	402			
	0.9720	1	510			

29-781

d	3.26	9.79	3.13	9.79	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O - TBS -	3BS			
l/l <sub>1</sub>	100	60	45	60			Lead Oxide Sulfate Hydrate		
Rad. A	Filter	Dia.		d A	l/l <sub>1</sub>	hkl	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl
Cutoff	l/l <sub>1</sub>	Diffractometer		Ref. Kuzel, Neues Jahrb. Mineral. Monatsb., 110 (1973)					
Sys. Triclinic	S.G. P1 (1) or P1 (2)								
a <sub>0</sub> 10.30	b <sub>0</sub> 6.37	c <sub>0</sub> 7.45	A 1.62	C 1.17					
α 87.2°	β 75.0°	γ 79.2°	Z 2	Dx 7.095					
Ref. Ibid.	V 463.8 Å <sup>3</sup>								
ra	nωβ	mp	γy	Sign					
IV	D 7.0	mp	Color	Ref. Ibid.					
Prepared in a 0.1N NaOH solution in a temperature gradient of 132°C to 26°C, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> 2200 kg/cm <sup>2</sup> ; 50 days. To replace 6-282 and 6-287. H <sub>2</sub> O C.D. cell: a <sub>0</sub> = 7.45, b <sub>0</sub> = 10.30, c <sub>0</sub> = 6.37, α = 100.8°, β = 92.8°, γ = 75.0°, A = 0.7233, C = 0.6184.									
d	l/l <sub>1</sub>	hkl							
1.778	5	510, 501*	2.698 10 310 1.814 3 413, 412*						
1.636	7	322, 601	2.497 15 320 1.806 <2 032, 032						
1.631	15	313, 600	2.447 10 400 1.798 3 522, 114						
2.442 5 220 Con't lower left corner									

FORM 1-72

276

23-333

23-333A

d	3.23	3.11	3.06	8.23	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> PbSO <sub>4</sub> ·4PbO	4BS				
l/l <sub>1</sub>	100	45	45	10			Lead Oxide Sulfate			
Rad. CuKα <sub>1</sub>	λ 1.54056	Filter Mono.	Dia.		d A	l/l <sub>1</sub>	hkl	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl
Cutoff	l/l <sub>1</sub>	Diffractometer	l/l <sub>cor</sub> = 4.9		Ref. NBS Monograph 25, Sec. 10 (1972)					
Sys. Monoclinic	S.G. P2 <sub>1</sub> /A (14)									
a <sub>0</sub> 11.532(2)	b <sub>0</sub> 11.717(1)	c <sub>0</sub> 7.307(1)	A	C						
α	β 91.00(1)°	γ	Z 4	Dx 8.047						
Ref. Ibid.										
ra	nωβ	mp	γy	Sign						
IV	D	mp	Color	Yellowish white						
Ref. Ibid.										
The sample was prepared by heating a 4:1 mixture of PbO and PbSO <sub>4</sub> at 750°C for one hour, grinding, and reheating at 750°C for 15 minutes. Pattern at 25°C.										
d	l/l <sub>1</sub>	hkl								
8.23	10	110	2.947 1 231							
7.32	4	001	2.929 1 040, 321							
6.21	4	011	2.883 30 400							
5.86	1	020	2.841 1 140							
5.77	3	200	2.746 <1 222							
5.48	2	111	2.719 1 041							
5.43	4	111	2.668 45 032, 401							
5.175	2	210	2.606 3 132, 312							
4.491	1	201	2.576 2 331							
4.269	4	121	2.563 2 312							
3.700	<1	130	2.465 1 241							
3.489	1	012	2.453 2 241, 421							
3.444	1	031	2.433 1 232, 322							
3.326	2	112	2.397 <1 322							
3.294	6	131, 311	2.343 1 115							
3.232	100	230	2.329 1 340, 113							
3.111	45	202	2.320 1 430							
3.060	45	202	2.297 1 150							
3.006	2	212, 122	2.285 1 042							
2.967	1	231	2.262 1 510							
See following card										

36-1461

<b>PbSO<sub>4</sub></b>	d Å	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
	5.381	2	110	1.8793	8	132
<b>Lead Sulfate</b>	4.267	50	101	1.7928	19	330
<b>Anglesite,syn</b>	4.238	51	020	1.7421	8	103
	3.811	40	111	1.7226	2	312
<b>Red. Cu <math>\alpha_1</math>    <math>\lambda</math> 1.540598    Filter Mono.    d-sp Diff.</b>	3.620	15	120	1.7161	4	241
<b>Cut off 17.7    Int. Diffractometer    <math>I/I_{cor.}</math></b>	3.480	22	200	1.7041	19	410
<b>Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., 22(1985)</b>	3.334	67	021	1.7013	16	331
	3.219	53	210	1.6562	9	023
<b>Sys. Orthorhombic    S.G. Pbnm (62)</b>	3.008	88	121	1.6472	4	150
<b>a 6.9575(5) b 8.4763(5) c 5.3982(4) A 0.2808 C 0.6369</b>	2.765	40	211	1.6251	7	411
<b><math>\alpha</math>            <math>\beta</math>            <math>\gamma</math>            Z 4</b>	2.700	43	002	1.6210	22	142
<b>Ref. Ibid</b>	2.619	10	130	1.6113	12	123
	2.4131	5	112	1.5753	2	151
<b>D<sub>x</sub> 6.33    D<sub>m</sub>            mp</b>	2.4079	20	221	1.5703	7	213
<b>Color Colorless</b>	2.3557	2	131	1.5420	1	421
<b>Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 25.5 C. References to other earlier patterns</b>						

## Résumé :

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

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

## Abstract :

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

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

## المخلص:

الصفحة الموجبة الغير مؤكسدة لمدخرة الرصاص متكونة من  $(\alpha + \beta)$  PbO،  $3PbO.PbSO_4.H_2O$  (3BS) و  $PbO.PbSO_4$  (1BS). وجدنا أن مدة غمر الصفائح قبل أكسبتها في محلول  $H_2SO_4$  ذو كثافة 1.05 و 1.20 غ/سم<sup>3</sup> تؤثر على استقرار 3BS و PbO اللذان يتحولان إلى  $PbSO_4$  و  $PbO.PbSO_4$ . الانحلال الحراري للصفحة الموجبة الغير مؤكسدة يؤدي إلى نقص في كمية الماء الهيكلية وطاقة التجفيف. خلال أكسدة كل العناصر الموجودة في الصفحة تتحول إلى  $PbO_2$  بنسب مختلفة من  $\alpha$  و  $\beta$   $PbO_2$ . 3BS يتأكسد لإعطاء  $\alpha$   $PbO_2$  و  $PbSO_4$  يتأكسد لإعطاء  $\beta$   $PbO_2$ . إن السعة ومدة حياة المادة الموجبة النشطة ( $PbO_2$ ) تتناقص بزيادة تركيز الحمض ووقت الغمر. إن pH المحلول الذي يؤدي إلى تكوين  $PbO_2$  المحصل عليه بتأكسد  $PbSO_4$  في المحلول، يؤثر بصفة فعالة على بنية  $PbO_2$ ، على حجم البلورات وعلى سعة  $PbO_2$ .

**الكلمات المفتاحية:** المدخرة الحمضية الرصاصية، الغمر قبل الأكسدة، 3BS،  $PbSO_4$ ،  $PbO_2$ .