

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimie

Par

DERAFA Imad

THEME

Comportement électrochimique de PbO_2 en milieu sulfurique :
Etude comparative entre les deux variétés chimique et électrochimique.

Soutenue le 10/12/2018 devant le Jury:

BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Président
ZERROUAL Larbi	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
TELLI Laid	Professeur	Univ. M. Boudiaf M'sila	Examineur
MAKHLOUFI Laid	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Examineur
BELHAMEL Kamel	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Examineur
FITAS Rachid	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Examineur

REMERCIEMENTS

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

Ce travail effectué au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide de l'Université de Sétif1 (LEES) en collaboration avec l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC) Sétif.

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

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **M. Boutahala**, Professeur à l'Université de Sétif pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **L.Telli** Professeur à l'Université de Msila, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.*

*Je remercie également Monsieur le professeur **L.Makhloufi** de l'université de Bejaia d'avoir bien voulu accepter d'être membre de 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.*

*Je remercie également Monsieur **K. Belhamel** Professeur à l'Université Bejaia d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **R.FITAS** Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.*

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

*Je remercie Dr.**M. Matrakova** du laboratoire « CLEPS » de l'institut d'électrochimie des systèmes énergétiques de Sofia en Bulgarie, pour les analyses physico-chimiques.*

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

Je remercie également tous mes collègues chercheurs du laboratoire de recherche de l'Université Ferhat Abbas de Sétif.

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

Merci

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TABLEAUX.....	III

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Chapitre I

I-1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACCUMULATEURS AU PLOMB.....	4
I-1-1: Historique	4
I-1-2: Les différents composants d'un accumulateur au plomb	5
I-1-2-1: Les grilles.....	6
I-1-2-2 : L'électrode positive.....	6
I-1-2-3: L'électrode négative.....	7
I-1-2-4: le séparateur micro poreux.....	7
I-1-2-5: L'électrolyte.....	7
I-1-2-5-1: Électrolyte liquide (libre).....	7
I-1-2-5-2 : Électrolyte gélifié ou absorbé (immobilisé).....	8
I-1-3 : les différentes technologies de l'accumulateur plomb-acide.....	8
I-1-3-1 : Les deux grands types d'accumulateurs.....	10
I-1-3-1-1 : L'accumulateur ouvert	10
I-1-3-1-2 : Accumulateur à électrolyte immobilisé	11
I-1-4: Principe de fonctionnement de l'accumulateur plomb acide.....	12
I-1-5 : Corrosion des grilles	14
I-1-6 : la durée de vie de l'accumulateur Plomb acide.....	15
I-2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PLOMB ET SES OXYDES.....	16
I-2-1 :Le plomb et ses oxydes.....	16
I-2-1-1 :Leplomb.....	17
I-2-1-2 :L'oxydedeplombrouge(Pb₃O₄).....	17
I-2-1-3 :Lemonoxydedeplomb	18
I-2-1-4 :Lebioxydede plombPbO₂.....	19
I-2-1-4-1 :Structuredeα PbO₂	20
I-2-1-4-2 :Structuredeβ PbO₂.....	21

I-2-2 :Les différents modes de préparation de PbO ₂	24
I-2-2-1 :Mode industriel.....	24
I-2-2-1-1 :Préparation de la poudre de plomb.....	25
I-2-2-1-2 :Préparation de la pâte non formée	25
I-2-2-1-3 :Mûrissage des plaques	26
I-2-2-1-4 :Formation des plaques.....	26
I-2-2-2 :Mode chimique.....	27
I-2-2-2-1 :Synthèse du PbO ₂ par voie acétate	27
I-2-2-2-2 :Synthèse hydrothermale du PbO ₂ par voie nitrate	27
I-2-3 : Activitéélectrochimiquedubioxydeplomb	28
I-2-3-1 : Structure de la matière active : PbO ₂	30
I-2-3-1-1 : Modèle cristal- gel	30
I-2-3-1-2 : Modèle de kugelhaufen	31
I-3 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'APPLICATION DE PbO ₂ POUR LA DEGRADATION DU PHENOL	32

CHAPITRE II

II : Techniques expérimentales	34
II-1 : Techniques physico-chimiques :	34
II-1-1 : Diffraction des rayons-X.....	34
II-1-3 : La microscopie électronique à balayage.....	37
II-1-4 : La spectroscopie UV-Visible.....	37
II-1-5 : Analyse chimique.....	39
II-1-5-1 : Détermination du pourcentage de bioxyde de plomb (Pb ^{IV}) par titrage	39
II-2 : Techniques électrochimiques	40
II-2-1 : La voltampérométrie cyclique	40
II-2-1-2: les avantages de la voltampérométrie cycliques	41
II-2-2 : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	42
II-2-3 : La chronopotentiométrie	43

CHAPITRE III

III : Etude comparative de l'activité du bioxyde de plomb préparé par voies chimique et électrochimique.....	45
III-1 : Synthèse du bioxyde de plomb	45
III-1-1 : Préparation de PbO ₂ par voie chimique	45
III-1-2 : Préparation de PbO ₂ par voie électrochimique.....	45

III-2 : Caractérisations physico-chimiques	47
III-2-1 : Analyse par diffraction des rayons-X	47
III-2-2: Analyse thermogravimétrique	49
III-2-3 : Analyse par microscopie électronique à balayage	52
III-3: Caractérisations électrochimiques.....	54
III-3-1: Etude galvanostatique	54
III-3-2: Etude par voltamétrie cyclique.....	55
III-3-3: Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	57
III-3-4: Etude de l'effet de la taille des grains	61
III-3-4-1: Préparation de PbO₂ chimique et électrochimique	61
III-3-4-2: Caractérisations physico-chimiques	61
III-3-4-2-1: Analyse par diffraction des rayons-X.....	61
III-3-4-2-2: Analyse thermogravimétrique	63
III-3-4-2-3: Analyse par microscopie électronique à balayage.....	66
III-3-4-3: Caractérisations électrochimiques	68
III-3-4-3-1: Etude galvanostatique.....	68
III-3-4-3-2: Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	70

CHAPITRE IV

IV : Application du bioxyde de plomb comme matériau pour la dégradation duphénol	73
IV-1: Etude par voltamétrie cyclique	73
IV-2: Etude électrolyse à courant constant	76
Conclusion générale.....	80

Liste des abréviations et des symboles

Pb : Plomb.

PbO : L'oxyde de plomb.

PbO₂ : Le bioxyde de plomb.

PbSO₄ : Sulfate de plomb.

1BS (PbO.PbSO₄) : Sulfate monobasique de plomb.

3BS (3PbO.PbSO₄.H₂O) : Le sulfate tribasique de plomb hydraté.

4BS (4 PbO. PbSO₄) : Le sulfate tétrabasique de plomb.

DRX : Diffraction des rayons-X.

FWHM: largeur à mi-hauteur du pic.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

ATD : Analyse thermique différentielle.

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

Thêta(θ): Angle de diffraction.

λ : La longueur d'onde du rayonnement-X incident.

D : taille des cristallites.

d : Distance réticulaire.

h, k, l: Les indices de Miller.

E : l'énergie absorbée au cours de la transition électrique.

h : Constante de Planck.

c : La vitesse de la lumière.

D_H⁺: Coefficient de diffusion du proton.

I_{pa}: Intensité de courant du pic anodique.

I_{pc}: Intensité de courant du pic cathodique.

E_p: Potentiel de pic.

V_b: Vitesse de balayage.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Premier accumulateur au plomb conçu par Gaston Planté (1859).....	4
Figure I-2 : les différents composants d'un accumulateur au plomb.....	5
Figure I-3 : les différentes technologies de l'accumulateur plomb-acide.....	9
Figure I-4 : Les différentes technologies de l'accumulateur ouvert	10
Figure I-5 : Les différentes technologies de l'accumulateur étanche (VRLA).....	11
Figure I-6 : Structure tétragonale de α PbO.....	17
Figure I-7 : Structure orthorhombique de β PbO	18
Figure I-8 : Schéma représentatif de la structure de α PbO ₂	20
Figure I-9 : Schéma représentatif de la structure de β PbO ₂	21
Figure I-10 : Schéma de la texture de la matière active positive	21
Figure I-11 : organigramme du procédé de fabrication d'un accumulateur au plomb –acide...	23
Figure I-12 : Schéma de l'effet de la polyvinylpyrrolidone sur la formation de PbO ₂	26
Figure I-13 : Les réactions élémentaires lors de la décharge (a) et de la charge (b) de la matière active.	30
Figure I-14 : Chemin réactionnel lors de la dégradation électrochimique de phénol.....	33
Figure II-1 : illustration de la loi de Bragg.....	35
Figure II.2 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques	40
Figure II-3 : Schéma de l'électrode de travail.....	43
Figure II-4 : Schéma du dispositif électrochimique	44
Figure III-1 : Schéma du bac de formation des plaques.....	46
Figure III-2 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ préparé par voie chimique et électrochimique	47
Figure III-3 : Courbes TG de β -PbO ₂ préparé par les deux voies chimique et Electrochimique	50
Figure III-4 : courbes DSC de PbO ₂ chimique et électrochimique.....	52
Figure III-5 : Image MEB des particules de PbO ₂ chimique.....	53
Figure III-6 : Image MEB des particules de PbO ₂ électrochimique.....	53
Figure III-7 : Décharges galvanostatiques sur poudre de β -PbO ₂ préparé par voie chimique et électrochimique	54
Figure III-8 : Courbes de voltammétrie cyclique de β -PbO ₂ chimique et électrochimique après 100 cycles à une vitesse de 50mV/s dans H ₂ SO ₄ de densité 1.28 g/cm ³	55

Figure III-9: Variation de la capacité de réduction de PbO ₂ chimique et électrochimique en fonction du nombre de cycles	56
Figure III.10: Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance de PbO ₂ chimique	57
Figure III.11: Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance de PbO ₂ électrochimique	58
Figure III.12: Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ chimique formé à différentes concentrations de tensioactif	62
Figure III.13 : Spectres de diffraction R-X de PbO ₂ électrochimique formé à différentes concentrations du tensioactif	62
Figure III-14: Courbes TG de PbO ₂ chimique.....	64
Figure III-15: Courbes TG de PbO ₂ électrochimique	64
Figure III-16 : Variation de la taille des grains de PbO ₂ chimique en fonction de la teneur eau totale.....	65
Figure III-17 : Variation de la taille des grains de PbO ₂ électrochimique en fonction de la teneur en eau totale.	65
Figure III-18 : Images microscopiques des particules de PbO ₂ chimique.....	66
Figure III-19 : Images microscopiques des particules de PbO ₂ électrochimique.....	67
Figure III.20 : Courbes de décharge intentiostatique de PbO ₂ chimique.....	68
Figure III.21: Courbes de décharge intentiostatique de PbO ₂ électrochimique	68
Figure III.22: Variation de la capacité de décharge et eau totale de PbO ₂ chimique en fonction de taille des grains.....	69
Figure III.23 : Variation de la capacité de décharge et eau totale de PbO ₂ électrochimique en fonction de taille des grains.....	70
Figure III.24: Représentation de Nyquist des spectres d'impédances de PbO ₂ Chimique	71
Figure III.25: Représentation de Nyquist de spectre d'impédances de PbO ₂ Electrochimique	71
Figure IV.1 : Cellule électrochimique.....	73
Figure IV-2 : voltamogramme cyclique de l'oxydation du phénol (20Mm) dans une solution HClO ₄ (0.08M) sur PbO ₂ chimique	74
Figure IV-3 : voltamogramme cyclique de l'oxydation du phénol (20Mm) dans une solution HClO ₄ (0.08M) sur PbO ₂ électrochimique	74
Figure IV-4 : Evolution de la densité de courant anodique en fonction du nombre de cycles..	75

Figure IV-5 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 3 h d'électrolyse.....	76
Figure IV-6 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 7 h d'électrolyse.....	77
Figure IV-7 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 10 h d'électrolyse.....	77
Figure IV-8 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 13 h d'électrolyse	78
Figure IV-9 : Evolution du taux du phénol dégradé avec la durée d'électrolyse	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : potentiel standard de quelques couples rédox31

Tableau II.1 : Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples.....42

Tableau III-1 : Programme de formation électrochimique de β -PbO₂.....46

Tableau III-2 : Résultats de l'analyse chimique et de la taille des cristallites pour les deux échantillons de PbO₂ chimique et électrochimique.....48

Tableau III-2: Valeurs de perte en eau totale de β -PbO₂chimique et électrochimique.....51

Tableau III-3 : Paramètres relatifs à l'impédance électrochimique de PbO₂.....59

Tableau III-4 : Valeurs de la variation de la résistance de transfert de charge avec le potentiel de polarisation de PbO₂ chimique et électrochimique.....60

Tableau III-5 : Variation de la taille des grains de β PbO₂ formés à différentes concentrations de tensioactif.....63

Tableau III-6 : Valeurs de la résistance de transfert de charge déterminées pour PbO₂ préparé par voies chimique et électrochimique.....71

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Pour des raisons de sécurité, de qualité de service, mais aussi de coût, de nombreux domaines d'application doivent se doter contre toute coupure énergétique, en ayant à l'ours dispositions une source d'énergie indépendante et fiable : une énergie de secours. Parmi les choix possibles, la batterie au plomb est une solution de stockage très intéressante. Elle est recyclable, de faible coût et peut être produite à grande échelle, elle s'impose sur le marché des batteries stationnaires de secours.

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

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

La batterie au plomb est utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les alimentations de secours, le photovoltaïque...

Le marché mondial des batteries (toutes technologies confondues) regroupe 3 catégories : les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 ce qui représente 65% de la production totale.

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

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

Plusieurs recherches sont en cours pour rendre le système plomb acide encore plus compétitif en améliorant son énergie massique, son aptitude aux charges et décharges rapides et augmenter sa durée de vie.

Il est généralement connu que la durée de vie de la batterie au plomb dépend beaucoup plus de la masse active positive. Elle est étroitement liée à la répartition de l'eau de structure dans la matrice PbO_2 . Pour augmenter l'énergie massique d'un tel système, il est impératif de réduire soit la masse des grilles en alliage de plomb (métal lourd) soit de substituer le plomb par d'autres matériaux moins lourds comme le carbone.

Ceci ne peut être réalisé qu'en ayant recours à la méthode chimique de préparation de PbO_2 . Néanmoins, ce type de matériau est moins actif par rapport à celui préparé dans l'industrie.

Pourquoi la variété chimique est-elle moins active que celle électrochimique? Cette question a été largement traitée par plusieurs chercheurs mais les réponses à cette question restent à nos jours non convaincants.

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons plus particulièrement à ce sujet. Dans un premier lieu on synthétise PbO_2 par voies chimique et électrochimique ensuite on fait une étude comparative de l'activité électrochimique de ces deux poudres en déterminant la capacité de décharge en milieu sulfurique en mode galvanostatique et en cyclage, puis dans un deuxième lieu on étudie la dégradation du phénol en milieu aqueux sur ces deux électrodes.

Cette thèse est répartie en quatre chapitres :

Dans le chapitre I on présente une étude bibliographique sur l'accumulateur au plomb, sur le plomb et ses oxydes et sur les techniques de dégradation des effluents organiques.

Dans le chapitre II on présente une description détaillée des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de PbO_2 en utilisant les deux voies chimique et électrochimique, et à l'étude de l'activité électrochimique de ces deux poudres de PbO_2 .

Le chapitre IV traite la dégradation du phénol en milieu aqueux comme molécule test sur les deux poudres.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale qui englobe l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

Etude

bibliographique

I-1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACCUMULATEURS AU PLOMB

I-1-1: Historique

Le premier accumulateur au plomb inventé par GASTON PLANTE en 1859 a été utilisé pour enmagasiner l'électricité pour les télégraphes. Ce système est composé de feuilles de plomb pur immergées dans de l'acide sulfurique (figure I-1).

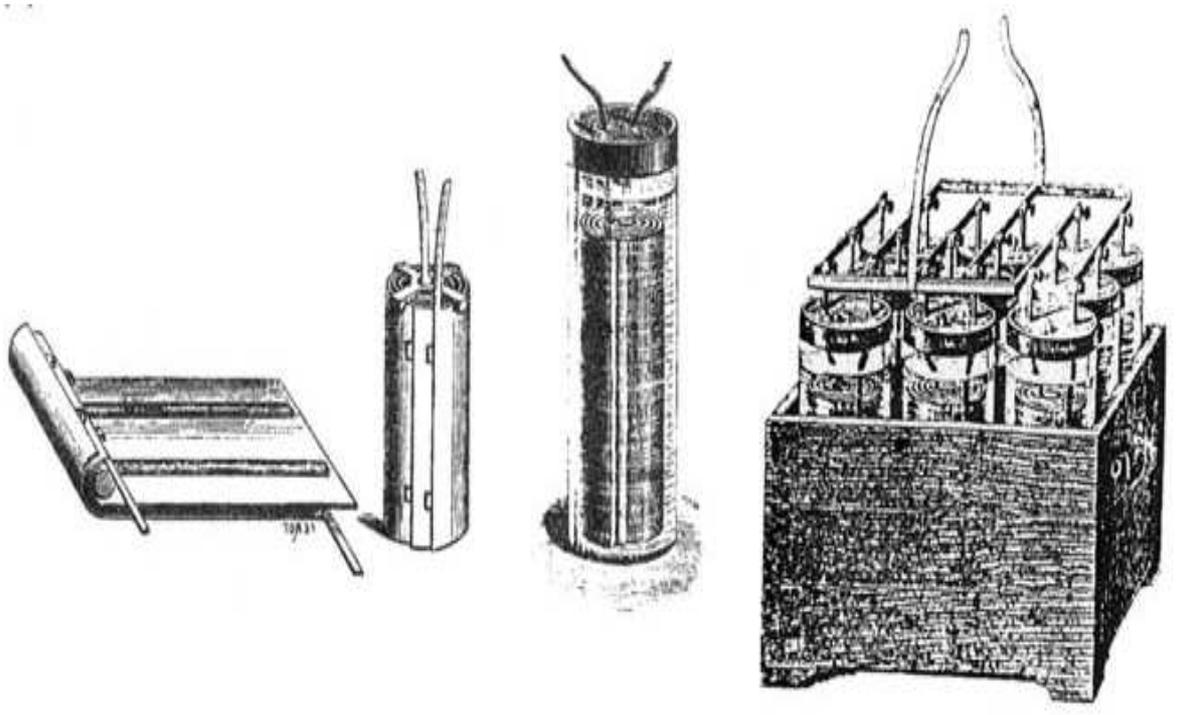


Figure I.1 : Premier accumulateur au plomb conçu par Gaston Planté (1859).

À la fin du XIX siècle, suite à l'invention de la dynamo par Gramme (1869) et de l'ampoule électrique par Edison (1879), le besoin d'enmagasiner l'énergie électrique augmenta. En 1881, le luxembourgeois Tudor fonde la société éponyme et industrialise les accumulateurs au plomb de Faure constitués de plaquettes lisses et enduites d'une pâte. La même année, Sellon, Volkmar et Brush ont développé en parallèle des améliorations sur ces plaquettes, en les perforant ou en les remplaçant par des grilles ou par des électrodes de plomb ondulées de plus grandes surfaces géométriques [1]. Inventées depuis presque un siècle, les électrodes tubulaires permettent une plus longue tenue en cyclage et un plus haut niveau d'utilisation effective de la matière active. Au début les tubes étaient emboîtés et composés de caoutchouc dur. Après la deuxième guerre mondiale, les fibres de verre tressées et les matériaux non-tissés (polyester) entrèrent dans la composition des tubes.

À la fin des années 1950, la batterie à recombinaison de gaz, communément appelée batterie régulée par valve (VRLA) ou étanche est apparue. Cette technologie fut mise au point à partir d'un électrolyte gélifié produit par la société Sonnenschein. Durant les années soixante-dix, la maîtrise des procédés d'absorption d'acide dans des buvards de fibres de verre boro-silicatées a permis l'élaboration de séparateurs imbibés d'électrolyte et conduit à l'essor de cette nouvelle technologie. L'orientation industrielle actuelle du développement de l'accumulateur au plomb pour les prochaines années se fera en comptant sur les technologies à matériaux actifs solubles (Flow Battery) qui sont en développement depuis une décennie [2].

I-1-2: Les différents composants d'un accumulateur au plomb

La figure I-2 représente une vue éclatée d'un accumulateur au plomb-acide est un dispositif composé d'un ensemble de plaques montées en série, plongées dans une solution concentrée d'acide sulfurique (5 mol/L). De tels systèmes sont capables de stocker et de restituer de l'énergie électrique issue des réactions d'oxydo-réduction des matériaux actifs que sont le plomb et le dioxyde de plomb respectivement à l'électrode négative et positive. Les électrodes positives sont reliées entre elles sous forme de fuseaux et constituent la borne positive de l'accumulateur. Il en est de même en ce qui concerne la borne négative. Les électrodes négatives et positives sont disposées les unes en face des autres en alternant la polarité des plaques.

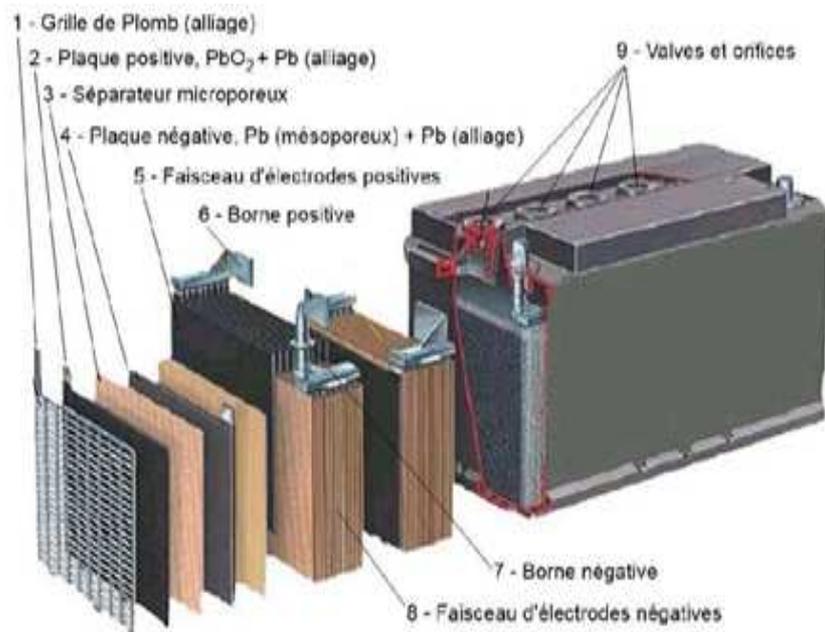


Figure I-2 : les différents composants d'un accumulateur au plomb.

I-1-2-1: Les grilles

Maillon fondamental de l'accumulateur, les grilles sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active. De nombreuses recherches leur sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés à leurs alliages, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb. Le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui, sans constituer un poison pour la batterie, supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion.

Que ce soit pour les accumulateurs de démarrage ou les accumulateurs industriels, les alliages traditionnels composés de (plomb-antimoine) tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de (plomb-calcium) : on en trouve d'innombrables grilles dans l'industrie, dites au (plomb-calcium-..), avec différentes teneurs en étain, argent, etc... selon les utilisations [3,4].

I-1-2-2 : L'électrode positive

Ils existent deux types de plaques : les plaques planes et les plaques tubulaires. Les plaques planes sont fabriquées selon le procédé Faure, elles sont constituées d'une grille en alliage de plomb qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant. Cette grille est couverte d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb de couleur marron foncé. La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la surface spécifique de la matière active, c'est-à-dire la surface réactionnelle : en moyenne la taille des pores est de l'ordre du micron. Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ $2\text{m}^2/\text{g}$. La technologie "plaques planes" est la moins chère car elle contient un minimum de matière et son procédé de fabrication est simple. Elle est principalement utilisée dans le domaine des batteries de démarrage.

Les plaques tubulaires sont constituées d'épines en alliage de plomb (collecteur de courant) enfilées dans un tube poreux qui reçoit, dans l'espace libre entre l'épave et la gaine, la matière active. Ainsi, l'électrode positive est composée d'une rangée de tubes cylindriques qui sont placés verticalement. La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles charge- décharge, tout en conservant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central : la longévité des électrodes s'en trouve améliorée. Cette technologie plus robuste, plus lourde et plus volumineuse sera utilisée dans les applications nécessitant des durées élevées en cyclage et durée de vie : la traction lourde, le stationnaire de secours et le photovoltaïque.

I-1-2-3: L'électrode négative

Ces plaques sont toujours réalisées selon la technologie "plaques planes". Comme précédemment, elle est constituée d'une grille empâtée. La matière active en plomb spongieux est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour avoir une bonne porosité de la matière active d'autres produits qualifiés d'expansifs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de $0,5\text{m}^2/\text{g}$.

I-1-2-4: le séparateur micro poreux

Pour isoler les plaques correctement, le séparateur (non conducteur électronique) doit avoir une résistance mécanique appropriée, pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles charge-décharge, une résistance chimique suffisante pour sa tenue dans le temps, une structure micro poreuse pour permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte.

Parfois le séparateur peut avoir un rôle plus actif en appliquant une pression mécanique sur les électrodes : de nouveaux séparateurs ont été étudiés, comme l'AJS (Acid Jellying Separator) dans les batteries à recombinaison, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes en limitant la dégradation des matériaux actifs et la corrosion des grilles positives [5]. Les séparateurs sont généralement réalisés en polymères (de plus en plus en polyéthylène) ou en fibres de verre [6].

I-1-2-5: L'électrolyte

Selon le type de batterie, l'électrolyte est liquide, gélifié ou absorbé. Dans l'accumulateur au plomb, l'électrolyte joue un double rôle : il assure le transport d'électricité par conduction ionique et participe, en tant que réactif, aux réactions ayant lieu lors de la charge et de la décharge.

I-1-2-5-1: Electrolyte liquide (libre)

L'électrolyte est une solution dont le solvant est de l'eau distillée et le soluté est de l'acide sulfurique. La proportion du mélange définit la densité de l'électrolyte. Un électrolyte ayant 33% en masse de H_2SO_4 aura une densité de $1,28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

À l'état liquide, la molécule d'eau se dissocie en ions H^+ et OH^- . L'ion H^+ n'existe pas seul, il est toujours associé à une molécule H_2O , pour former un ion H_3O^+ . Dans l'eau, les molécules d'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydrogène H^+ (qui deviennent H_3O^+) et en ions hydrogénosulfate HSO_4^- (anion solvato, entouré de molécules H_2O). Dans une plus faible proportion, il existe aussi des ions sulfates SO_4^{2-} .

I-1-2-5-2 : Electrolyte gélifié ou absorbé (immobilisé)

L'électrolyte gélifié est produit à partir d'une poudre de silice colloïdale, coagulée par réaction avec l'acide contenu dans l'électrolyte. Le gel ainsi formé permet d'immobiliser l'électrolyte à l'intérieur des bacs. L'électrolyte absorbé est un électrolyte liquide imbibant un séparateur fibreux placé entre les plaques de polarités différentes. Mis à part le fait qu'il soit immobilisé, cet électrolyte reste une solution aqueuse d'acide sulfurique. Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par les fabricants en fonction du type et de l'usage de la batterie. Il résulte d'un compromis conciliant la capacité désirée, la durée de vie, l'intensité de courant à fournir, la tenue aux basses températures (la température agissant sur la viscosité et donc la conductivité de l'électrolyte). Si l'on considère deux plaques dans une cellule, ce sont les deux surfaces en vis-à-vis et le volume d'électrolyte entre les plaques qui ont un rôle largement prépondérant car les lignes de courant sont les plus courtes et drainent la majeure partie du courant.

I-1-3 : les différentes technologies de l'accumulateur plomb-acide

On peut faire une classification des technologies de l'accumulateur, conformément au tableau de la figure I-3 en fonction du type d'accumulateur, du type de plaque, des alliages utilisés pour les plaques, et du type de séparateur.

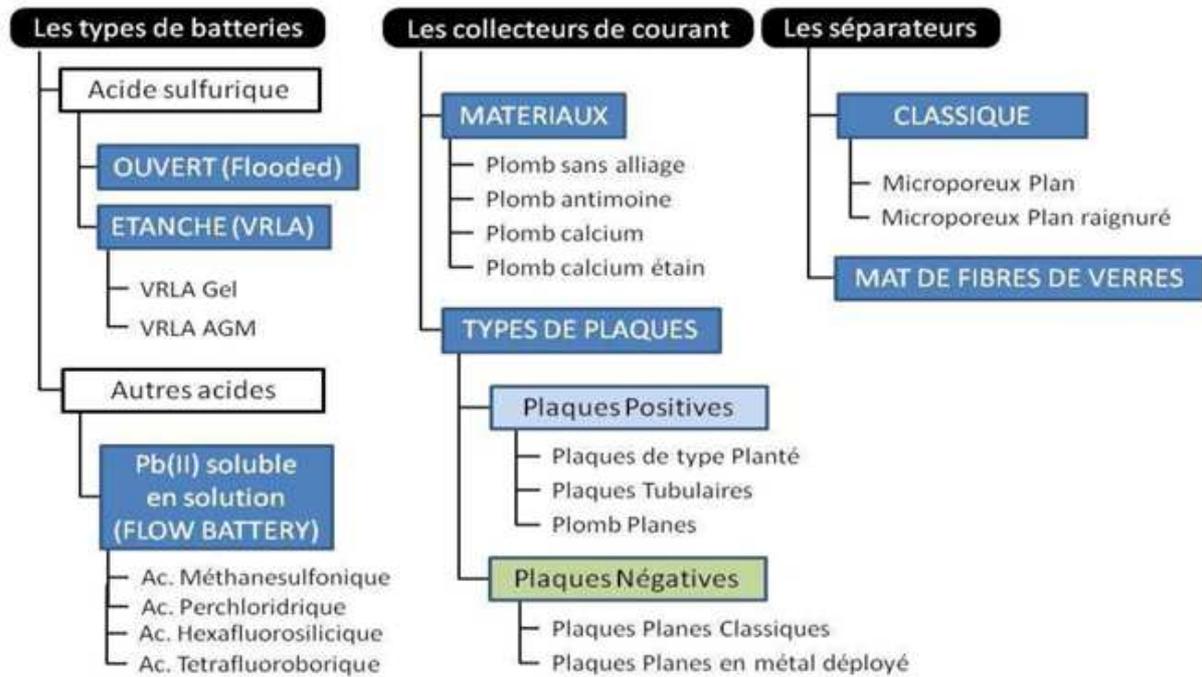


Figure I-3 : les différentes technologies de l'accumulateur plomb-acide.

I-1-3-1 : Les deux grands types d'accumulateurs

Les accumulateurs plomb-acide peuvent être classés en deux grandes catégories en fonction de l'état de l'électrolyte.

I 1-3-1-1 : L'accumulateur ouvert

Au cours du fonctionnement de ce type d'accumulateur, il peut y avoir un dégagement d'oxygène et d'hydrogène, ce qui provoque une perte d'eau dans l'électrolyte, qui doit être compensée périodiquement. Ces types de batteries offrent de nombreuses possibilités d'applications en raison de la flexibilité de leurs tailles et de leurs options de conception.

Les accumulateurs ouverts (figure I-4) avec les plaques planes sont utilisés dans les applications de démarrage automobile. Leurs avantages sont la disponibilité des matériaux et leur faible prix. Ils sont aussi utilisés pour les applications stationnaires et de traction. Dans ces deux derniers cas, ces types de batteries sont limités en durée de vie et sont le siège de phénomènes de corrosion. La technologie plaque tubulaire offre une bonne durée de vie en maintien de charge et permet d'accéder à une décharge profonde.

Elle est donc utilisée pour les applications stationnaires, notamment pour le stockage de l'énergie solaire. Leurs principaux inconvénients sont les phénomènes d'autodécharge et de stratification.

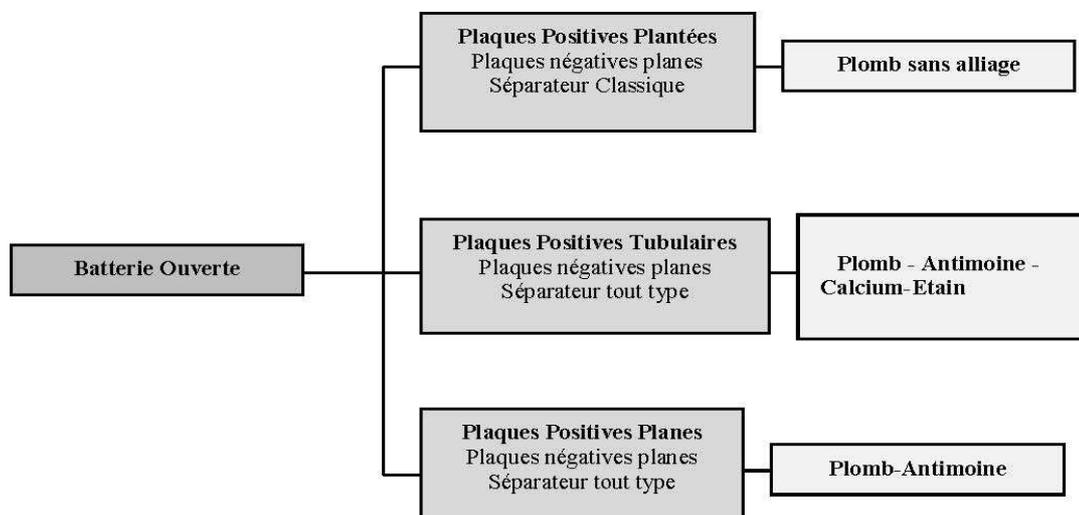


Figure I-4 : Les différentes technologies de l'accumulateur ouvert.

I-1-3-1-2 : Accumulateur à électrolyte immobilisé

Dans ce type d'accumulateur, on utilise en général conjointement une structure étanche avec soupape de sécurité (Valve Regulated Lead Acid, ou VRLA) figure I-5. L'électrolyte peut être soit figé par addition de gel de silice, soit il est absorbé dans des fibres de verre placées entre les électrodes, on parle alors de batterie AGM (Absorbed Glass Mat). Dans les deux cas, si le support de l'électrolyte est partiellement asséché, il y'a création d'une phase gazeuse permettant un processus accéléré de diffusion et de recombinaison du gaz. Les molécules dioxygène libérées à l'électrode positive migrent à travers les tissus séparateurs (batterie AGM) ou les fissures créées dans l'électrolyte gélifié (batterie gélifiée) vers l'électrode négative pour y former de l'eau. Les accumulateurs étanches sont pressurisés et sont équipés d'une valve permettant au gaz de s'échapper si la pression interne devient trop importante.

Les accumulateurs VRLA ou AGM ont l'avantage de résister au froid et nécessitent peu d'entretien, mais offrent surtout une énergie volumique élevée en décharge rapide, ce qui permet de diminuer la taille de la batterie. Leurs principaux inconvénients restent leur prix élevé. En ce qui concerne la technologie VRLA ou GEL du type plaque plane, ce type de batterie est généralement utilisé dans les équipements portatifs avec peu d'entretien car elle a une faible capacité. La technologie à plaque tubulaire qui présente une bonne durée de vie est très utilisée pour les applications de transport. On les retrouve notamment dans les véhicules hybrides, mais leur coût reste aussi élevé.

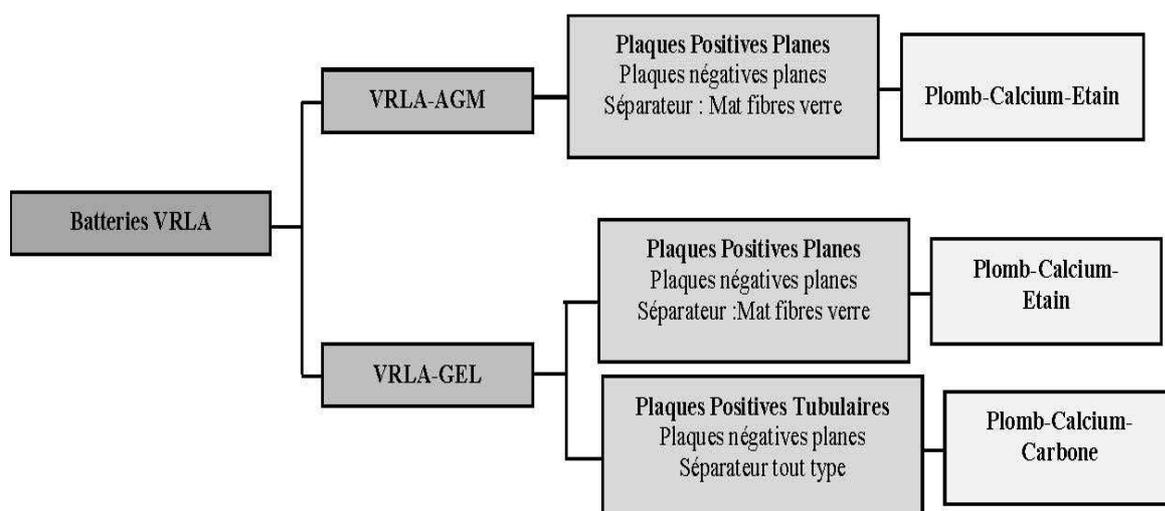
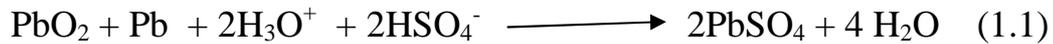


Figure I-5 : Les différentes technologies de l'accumulateur étanche (VRLA).

I-1-4: Principe de fonctionnement de l'accumulateur plomb acide

La valeur standard de la tension d'équilibre du couple PbO_2/Pb pour un élément de batterie est calculée à partir des enthalpies libres standards (équation 1.1). La force électromotrice du couple redox dépend des activités de l'acide sulfurique et de l'eau (équation 1.1)



L'enthalpie libre à 25°C de cette réaction est défini comme :

$$\Delta\text{Gr} = [2(\Delta\text{Gr}_{\text{PbSO}_4}) + 4(\Delta\text{Gr}_{\text{H}_2\text{O}})] - [(\Delta\text{Gr}_{\text{PbO}_2} + 2(\Delta\text{Gr}_{\text{H}_3\text{O}^+}) + 2(\Delta\text{Gr}_{\text{HSO}_4^-})]$$

$$\Delta\text{Gr} = [2(-811) + 4(-237)] - [-219 + 2(-237) + 2(-742)]$$

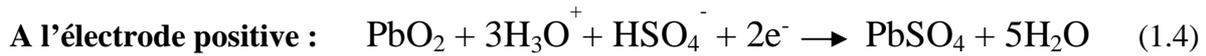
$$= 393 \text{ kJ}$$

Avec ΔG_r l'enthalpie libre de réaction, F la constante de Faraday (produit du nombre d'Avogadro et de la charge élémentaire) soit 96487 C/mol, n le nombre d'électrons de la réaction (équation 5), R la constante des gaz parfaits soit 8,3144 kJ/mol.K, T la température soit 298 K. $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,506$ et $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7032$ sont respectivement les activités de l'acide sulfurique et de l'eau pour une concentration de 5 mol/L en acide sulfurique [7,8]

$$E^0 = -\frac{\Delta\text{Gr}}{nF} = \frac{393 \cdot 10^3}{2 \cdot 96487} = 2.04 \text{ v} \quad (1.2)$$

$$E = E^0 + 2 \frac{RT}{nF} * \text{Ln} \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.09 \text{ v} \quad (1.3)$$

Dans l'acide sulfurique (5,3 mol/L) de densité 1,28 g/cm³, $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ est le couple redox de l'électrode positive avec un potentiel électrochimique théorique $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,685$ V/ENH et PbSO_4/Pb est le couple redox de l'électrode négative avec un potentiel théorique $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,356$ V/ENH [9], soit une force électromotrice de 2,09 V. Lors de la décharge, il y'a réduction du dioxyde de plomb à l'électrode positive qui est la cathode et oxydation du plomb à l'électrode négative qui est l'anode (équations 1.4 et 1.5) :

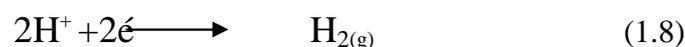
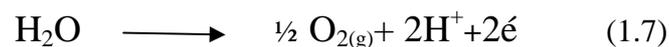


Il en résulte la réaction-bilan, appelée « réaction de double sulfatation » (équation 1.6).



Lors de la recharge, les électrodes négatives et positives deviennent respectivement cathode et anode. La réaction de charge de l'accumulateur n'est pas totale. Ceci est principalement dû à deux raisons. Premièrement, le sulfate de plomb qui est un isolant électrique a une conductivité de 10^{-8} S/cm, qui reste une valeur très faible par rapport à celle du dioxyde de plomb qui est un semi conducteur ($\sigma [\text{PbO}_2] = 6 \times 10^3$ S/cm) et celle du plomb qui est un conducteur métallique ($\sigma [\text{Pb}] = 4,5 \times 10^6$ S/cm) [9]. La seconde cause de cette mauvaise réversibilité est liée à l'agglomération des particules de dioxyde de plomb au cours des réactions charge-décharge [10-13]. En effet le volume d'une maille de sulfate de plomb ($V_{\text{PbSO}_4} = 79,64 \text{ \AA}$) est le double de ceux des mailles associées aux deux variétés allotropiques de dioxyde de plomb ($V_{\alpha\text{-PbO}_2} = 40,55 \text{ \AA}$, et $V_{\beta\text{-PbO}_2} = 41,63 \text{ \AA}$) [14-16]. En conséquence, lors de la décharge de l'accumulateur, les grains de sulfate de plomb formés à l'électrode positive entrent en contact entre eux, ce qui a pour effet d'accroître la taille des grains des matériaux actifs à l'électrode positive au cours des cycles charge- décharge. Plus les grains des matériaux actifs sont volumineux et plus il est difficile d'atteindre le centre des particules et de faire réagir la totalité du matériau actif. La proportion croissante du sulfate de plomb formé au cours des cycles charge-décharge de la batterie entraîne la sulfatation des électrodes et réduit les performances de l'accumulateur [17]. En général, la matière active positive n'est utilisée qu'à 25 voire 40% dans le meilleur des cas [18].

En plus de ces deux réactions, d'autres réactions secondaires de dégagement d'oxygène et d'hydrogène ont lieu sur les plaques selon les équations suivantes :



Delmastro et Maja ont étudié l'effet du dopage de $\alpha\text{-PbO}_2$ et du $\beta\text{-PbO}_2$ en utilisant respectivement du germanium et de l'étain sur ce phénomène [19].

I-1-5 : Corrosion des grilles

Les réactions de corrosion sont moins importantes au niveau de l'électrode négative, en comparaison avec la positive, étant donné que la grille et la matière active sont de même nature pour l'électrode négative et que lors de la charge de l'accumulateur le sulfate de plomb se réduit en plomb métallique comme l'indique l'équation (1.5).

Le problème se pose au niveau de l'électrode positive. Le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ étant supérieur au potentiel standard du couple PbSO_4/Pb , il y'a donc naturellement une corrosion galvanique entre la matière active et la grille de l'électrode positive en milieu acide sulfurique. De plus le potentiel de fonctionnement de la borne positive se situe entre 0,97 et 2.59 V/ E_{ENH} , c'est-à-dire à un potentiel où les degrés d'oxydation 2 ou 4 du plomb sont favorisés. Les produits de corrosion de la grille de plomb ont une structure multicouche de différentes compositions d'oxyde de plomb. Ainsi la couche oxydée la plus proche du cœur de la grille est constituée de PbO , puis les couches les plus éloignées sont de plus en plus oxydées jusqu'à atteindre une composition non stœchiométrique déficitaire en oxygène $\text{PbO}_{1.95}$. Si l'interface métal/oxyde est en contact avec l'électrolyte, il y'a formation de sulfate de plomb à partir des anions HSO_4^- et des cations Pb^{2+} issues de l'oxydation du plomb métallique. La corrosion d'une électrode positive complète avec une interface Pb/PbO_2 a été décrite par Lander qui a proposé que la réaction d'oxydo-réduction entre la matière active et le plomb métallique conduit à la formation de PbO [20].

Les conséquences de la corrosion des grilles collectrices de courant dans une batterie plomb-acide sont :

La déformation de la grille due à une augmentation du volume des maillons de la grille lié à la formation d'oxyde de plomb plus volumineux que le plomb métallique initial. Ce phénomène représente un risque de court-circuit.

L'isolation électrique des collecteurs liée à la formation d'une couche isolante d'oxyde et de sulfate qui est suffisamment épaisse pour inhiber le transport électronique.

I-1-6 : la durée de vie de l'accumulateur Plomb acide

La prédiction de la durée de vie des systèmes électrochimiques nécessite une compréhension détaillée des processus de vieillissement et de leurs causes [21].

-Les contraintes liées aux cycles charge-décharge dues au cycle journalier en relation avec la puissance demandée par l'utilisateur et les conditions météorologiques.

-Les contraintes liées aux décharges profondes et prolongées pouvant atteindre jusqu'à 60% de la capacité de l'accumulateur.

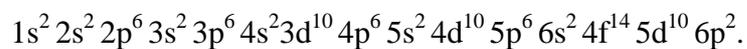
-Les contraintes liées à l'immobilisation qui se traduisent par une concentration plus élevée en acide au fond des bacs (shedding) pour des concentrations différentes en acide de bas en haut de l'électrode.

-La perte de capacité liée à la formation de PbO qui freine les échanges électroniques entre la grille et la matière active.

-Les contraintes liées à la maintenance, notamment la remise à niveau de l'électrolyte, qui peut affecter de manière significative la fiabilité du système.

I-2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PLOMB ET SES OXYDES**I-2-1 : Le plomb et ses oxydes****I-2-1-1 : Le plomb**

C'est le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre ; ces minéraux les plus importants sont l'anglésite (PbSO₄) , la Cérusite (PbCO₃) , la Cotonite (PbCl₂) , la Crocoite (PbCrO₄) , la Galène(PbS) , la Litharge PbO , le Minium Pb₃O₄ , la Penfield PbCl₂(OH), la pyromorfite Pb₅(PO₄)₃Cl , la Raspite PbWO₄ , et la Vanadinite Pb₅(VO₄)₃Cl [22] . Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante:



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

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2, +3 et +4 [23]. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont: PbO, Pb₃O₄ et PbO₂. De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO₂) et +8/3 (Pb₃O₄). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les métaplombates non stœchiométriques qui se décomposent à 360 °C environ pour former le minium (Pb₃O₄).

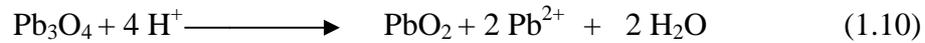
I-2-1-2 : L'oxyde de plomb rouge (Pb₃O₄)

Il est commercialisé sous le nom de minium . C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb₃O₄ se décompose à 500 °C et fond à 830 °C.

Certains auteurs [24] le considèrent comme un oxyde mixte de formule Pb₂ (PbO₄). Il est obtenu par oxydation du plomb à l'air libre à la température de fusion. Il contient généralement du PbO en quantité non négligeable ce qui demande certaines précautions pour le purifier. Il se décompose par la chaleur en PbO et en oxygène selon :



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



D'après L.Seigneurin et J.Brenet [25] le minium réagit avec l'acide nitrique pour donner un mélange de deux variétés α et β PbO_2 . Leur proportion est liée à la concentration en acide.

I-2-1-3 : Le monoxyde de plomb

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

On appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [26]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5 °C. Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta \text{PbO} \rightarrow \alpha \text{PbO}$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [27].

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

Les structures sont représentées sur les **Figures (I-6) et (I-7)**.

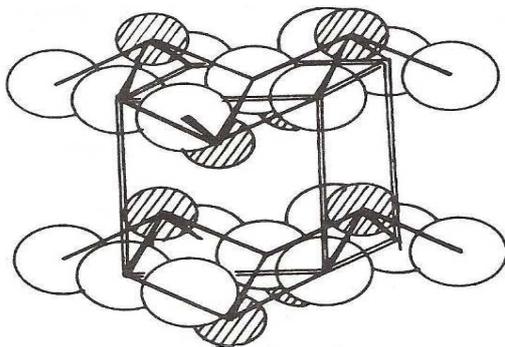


Figure I-6 : Structure tétragonale de αPbO .

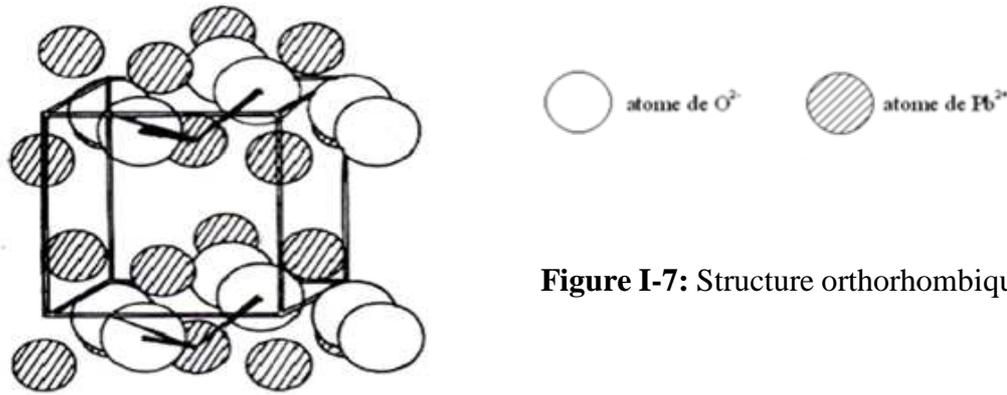


Figure I-7: Structure orthorhombique de β PbO.

I-2-1-4 : Le bioxyde de plomb PbO_2

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est + 4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou α PbO_2 la deuxième est quadratique ou β PbO_2 , 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 [28], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [29] a montré que la concentration des porteurs de charges pour α PbO_2 est plus grande que celle pour β PbO_2 . Il en découle que la conductibilité spécifique de α - PbO_2 possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β . Palmer [26] a mesuré la résistivité de β PbO_2 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 [30] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

PbO_2 est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO_2 , la faible stabilité thermique de PbO_2 , qui se décompose en minium Pb_3O_4 dès 400°C sous pression d'oxygène explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [31].

La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxyde dans des proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive [32]. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α / β PbO_2 existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α PbO_2 , est un bon conducteur électronique et que β PbO_2 l'est beaucoup moins, par contre il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase α .

Les deux variétés α et β du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de α PbO_2 sont plus grands par rapport à ceux de β

PbO₂, par contre la surface de β PbO₂ est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α [32].

La durée de vie d'un accumulateur est essentiellement liée à la composition 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 PbSO₄ non conductrice électronique à l'interface masse / électrode.
- au mauvais contact entre les particules de la masse active provoqué 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 la méthode de diffraction R-X [39] ou diffraction des neutrons [33-35].

I-2-1-4-1 : Structure de α PbO₂

La forme α PbO₂ a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [36] puis identifiée par Zaslavskii *et al.* [37], dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active à des pH faiblement acide c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque.

Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO₂ par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O²⁻ (voir **figure I-8**). Weiss [38] 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 >>.

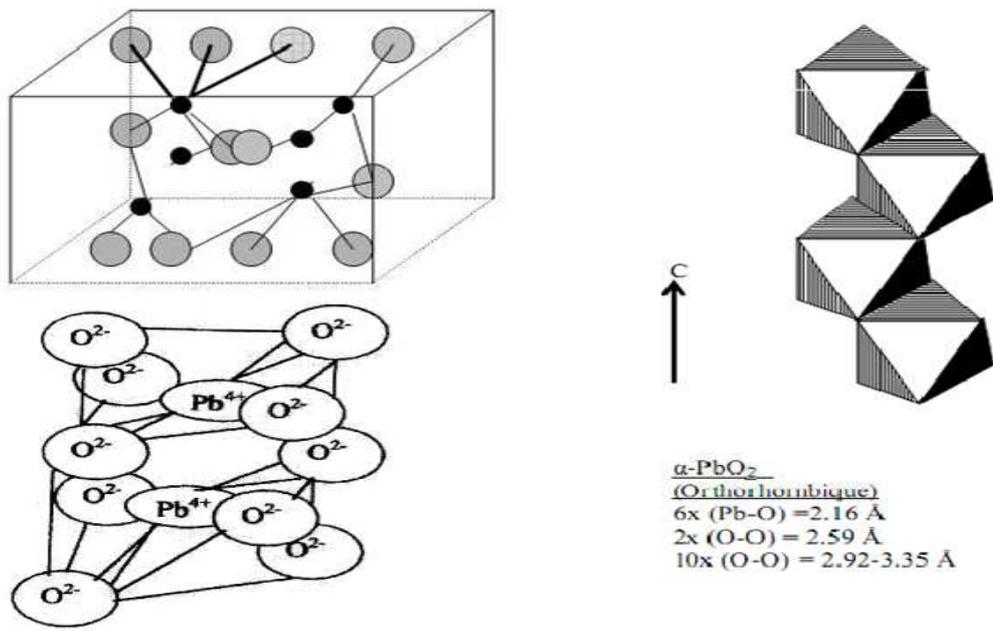


Figure I-8 : Schéma représentatif de la structure de $\alpha\text{ PbO}_2$.

Le mécanisme d'obtention de $\alpha\text{-PbO}_2$ d'après Pavlov [39,40] montre que cette phase est obtenue par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Pierson, Zerroual *et al.* [41, 42] ont montré que $\alpha\text{-PbO}_2$ est le résultat d'une réaction d'oxydation électrochimique du Plomb (II), cette réaction a lieu à l'intérieur des pores dans les zones basiques.

I-2-1-4-2 : Structure de $\beta\text{ PbO}_2$

La variété $\beta\text{ PbO}_2$ cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (voir **figure I-9**). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [43] 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 O^{2-} . Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.16 Å.

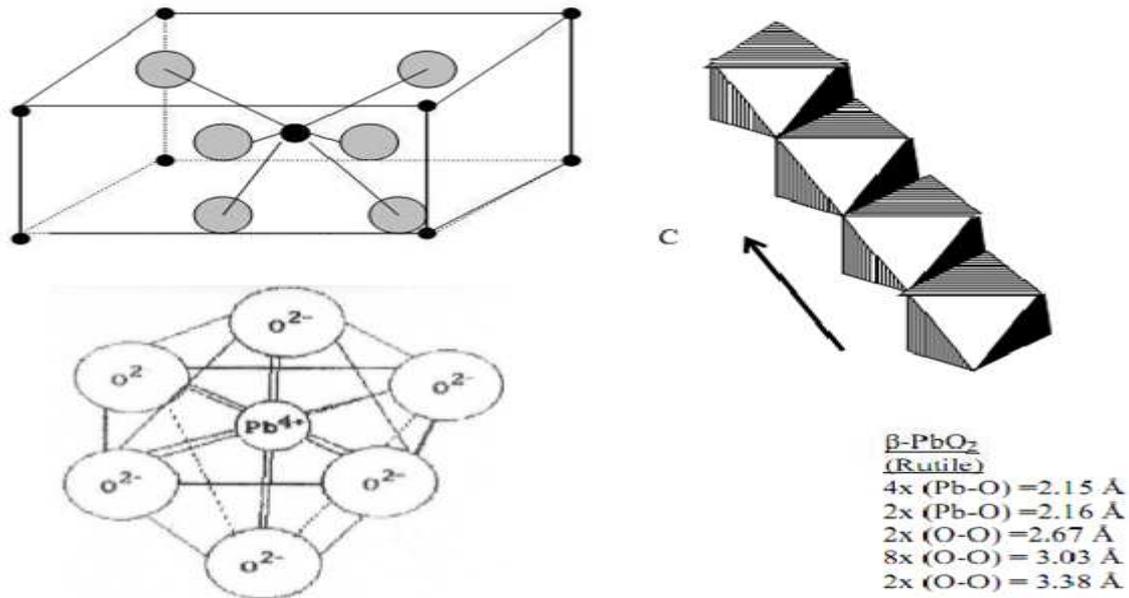


Figure I-9 : Schéma représentatif de la structure de $\beta\text{ PbO}_2$.

Une description détaillée de la texture de la matière active positive proposée par Pavlov et Dimitrov [44, 45] est présentée sur la **figure I-10**.

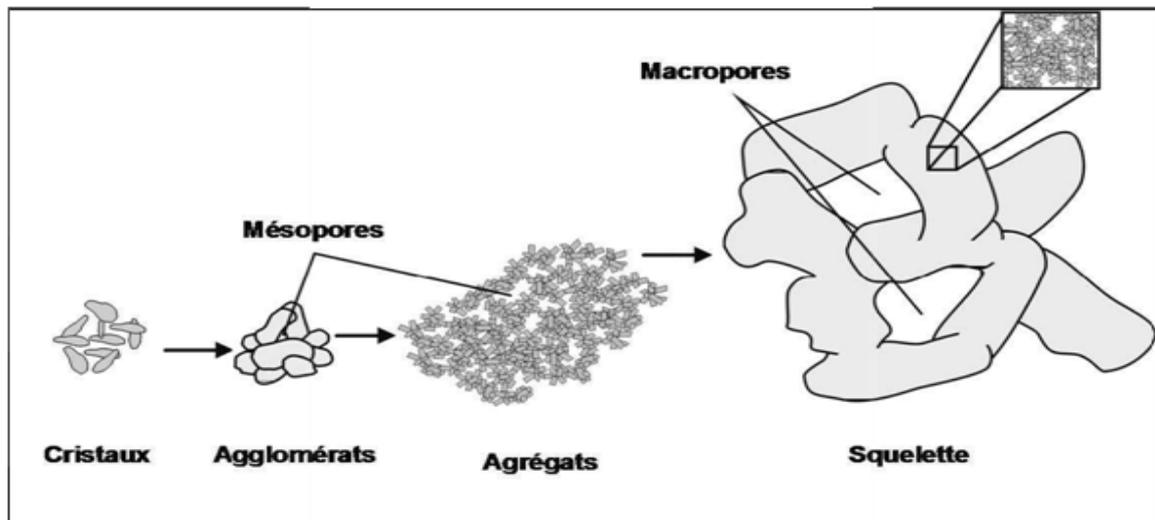


Figure I-10: Schéma de la texture de la matière active positive.

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de PbO_2 , qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [46].

La **figure I-10** 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 micropores, de pores ayant une ouverture comprise entre 50 et 100 nm, au cœur des agglomérats des particules de PbO_2 .
- b) de macropores ayant une ouverture supérieure à 100 nm entre les chaînes d'agglomérats.

la microporosité, principalement composée de mésopores, constitue :

- La 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 [46].
- La macroporosité constitue le volume poreux qui assure le déplacement des espèces à l'intérieur des plaques. C'est à ce niveau que se déroulent les processus de transport des ions et la formation des cristaux de PbSO_4 .
- Le squelette d'agrégats assure quant à lui la tenue mécanique de la matière active et la conductivité électronique [45,46].

I-2-2 : Les différents modes de préparation de PbO₂

I-2-2-1 : Mode industriel

Le procédé industriel comme le montre la figure I-11 de préparation de PbO₂ comprend quatre étapes : la préparation de la poudre de plomb, la préparation de la pâte non formée, le mûrissage des plaques et leurs formation.

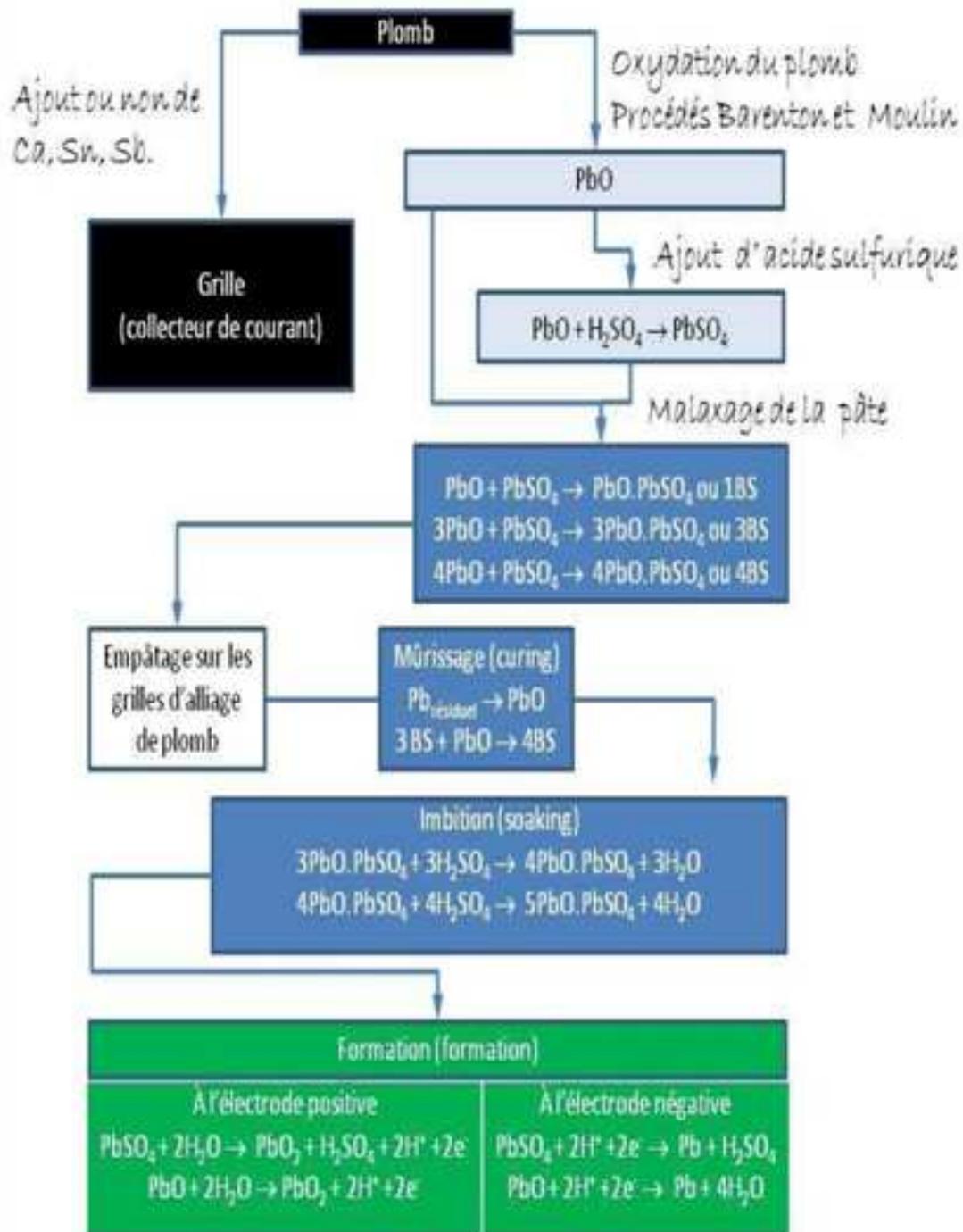
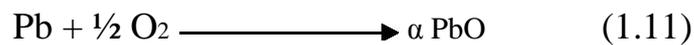


Figure I-11 : organigramme du procédé de fabrication d'un accumulateur au plomb-acide

I-2-2-1-1 : Préparation de la 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 [47-49]. La quantité de plomb libre ne doit pas dépasser 35% sinon la matière active fabriquée sera peu réactive [49]. 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:

**I-2-2-1-2 : 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⁻³. Au cours du mélange, plusieurs réactions complexes ont lieu et donnent naissance à une masse consistante composée de Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄ et 3 PbO. PbSO₄. H₂O [50-54]. 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 [53-55]. Ainsi Pavlov et ses collaborateurs [56] ont obtenu un mélange de 3 PbO. PbSO₄. H₂O, 4 PbO. PbSO₄ et PbO. PbSO₄ en préparant une pâte à 80 °C avec une quantité d'acide supérieure à 10 %, par contre Bode et Voss [57] ont montré que seul 3 PbO. PbSO₄. H₂O se forme pour une température de mélange inférieure à 80 °C et une teneur en acide comprise entre 3 et 8 %. A l'équilibre [51, 58] les phases majeures qui constituent la masse non formée sont α PbO, β PbO et 3 PbO. PbSO₄. H₂O. Après mélange, la masse est appliquée sur les grilles en alliage de plomb puis soumise à l'opération dite de mûrissage ou "curing".

I-2-2-1-3 : 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 [51] 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 [59]. 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 $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Pour des températures supérieures à 70°C et sous atmosphère humide [57, 60-66], le sulfate tétrabasique $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ prédomine. Des études faites par A. Sahari *et al.* et J.S. Chen *et al.* [67, 68] 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.

I-2-2-1-4 : 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^{-3} . Les plaques sont soumises à un programme de charge qui varie selon le type de plaques. 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_2 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 Pavlov *et al.* [69, 70] ont montré que la formation de la plaque positive a pour but de produire une masse à grande surface spécifique, riche en $\beta\text{-PbO}_2$. La surface spécifique de la masse positive varie généralement de 2 à $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [71].

I-2-2-2 : Mode chimique

I-2-2-2-1 : Synthèse du PbO₂ par voie acétate

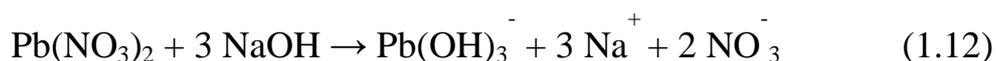
Une synthèse typique consiste à ajouter, sous une agitation constante, 5g de tétra-acétate de plomb (IV) dans 25 ml d'eau déminéralisée. L'agitation est maintenue 30 minutes afin d'assurer l'hydrolyse complète de Pb(CH₃COO)₄. Un précipité de couleur marron est obtenu au bout de 30 minutes. Le précipité est ensuite filtré. Il est lavé plusieurs fois à l'eau. Finalement le solide est séché à une température de 60 °C pendant 4 heures dans une étuve sous vide. Une poudre marron foncée est ainsi obtenue [72].

I-2-2-2-2 : Synthèse hydrothermale du PbO₂ par voie nitrate

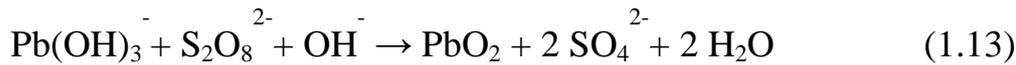
Le PbO₂ sphère creuse a été préparé selon la synthèse proposée par Xi *et al.* [73]. 0,66g (0,002 mol) Pb(NO₃)₂ et 0,55g (0,005 mol) de polyvinylpyrrolidone PVP ont été dissous dans 100 ml d'hydroxyde de sodium de concentration molaire. La solution est mélangée vigoureusement pendant 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Le nitrate de plomb est alors transformé en hydroxyde de plomb Pb(OH)₃⁻ (équation 1.12) qui s'organise autour du PVP sous forme de micelles (figure I-12).



Figure I-12 : Schéma de l'effet de la polyvinylpyrrolidone sur la formation de PbO₂



Après l'obtention d'une solution limpide, 0,913g (0,004 mol) de (NH₄)₂S₂O₈ sont ajoutés. La solution est maintenue sous agitation, au minimum 30 minutes, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Le persulfate d'ammonium permet l'oxydation des molécules d'hydroxyde de plomb (II) en dioxyde de plomb (IV) selon l'équation 1.13.



La solution est transférée dans un récipient en téflon de 60 ml à l'intérieur d'un autoclave en inox qui est ensuite scellé et maintenu à 90 °C pendant 10 heures. Ensuite, l'autoclave est refroidi à température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 0,8 °C/min. Le précipité obtenu est ensuite filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée et à l'éthanol. La très fine poudre marron clair est ensuite séchée à 50 °C dans une étuve sous vide pendant 4 heures.

La synthèse de PbO₂ par voie chimique conduit à une poudre. Les inconvénients majeurs concernant l'utilisation des poudres du matériau actif sont liés aux interfaces entre le matériau actif et le collecteur de courant. Les avantages de travailler par voie chimique sont double. Premièrement, il est possible de synthétiser une poudre nanométrique. Deuxièmement, il est plus facile d'obtenir de grande quantité de matériaux actif en comparaison avec les dépôts électrochimiques.

I-2-3 : Activité électrochimique du bioxyde plomb

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge-décharge a été liée depuis longtemps à la diminution des espèces hydrogénés dans PbO₂ entraînant ainsi une transformation de la forme active de PbO₂ en une phase inactive [74].

En effet des études de résonance magnétique nucléaire et d'analyse chimique ont permis aussi à Caulder *et al* [75] d'établir l'existence des espèces protonées au sein du réseau cristallin de PbO₂.

En fonction de ces résultats, ils ont proposé le modèle dit « hydrogen-loss » où il a été suggéré que la perte de réactivité de PbO₂ est liée à la perte d'hydrogène et par conséquent une perte de capacité s'établit dans l'accumulateur. En 1983, Moseley *et al* [76] ont confirmé par des études de diffraction inélastique de neutrons, et de microscopie électronique à balayage que PbO₂ accommode de l'hydrogène sous forme d'eau et il n'y a aucune évidence de l'existence de l'hydrogène sous forme de groupement OH⁻.

Boher *et al* [77] 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 PbO₂ préparé par voie électrochimique dont les protons sont bien répartis.

En 1987 et sur la base des résultats obtenus par Caulder *et al* [75], Hill et Jessel [78] 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 [77-81]. Ce résultat est confirmé par plusieurs auteurs qui montrent que la bonne activité électrochimique est liée à la présence des zones hydratées dans les particules de PbO₂ préparées par voie électrochimique [79,82,83].

D.Pavlov [83, 84] a conclu que la structure de la masse positive est partiellement amorphe et qu'elle est composée de zones cristallines et de zones hydratées (gel). Ces dernières sont des chaînes polymériques constituées par des octaèdres hydratés de conduction mixte électronique et protonique et la dépendance de la capacité de la masse active positive avec sa structure passe par un maximum. Ce dernier est déterminé par le maximum de conductivité électronique et protonique du système «cristal-gel ».

D'autres études récentes [85-88] montrent que les variétés α et β PbO₂ présentent un déficit en oxygène compensé par des ions OH⁻. Ces variétés contiennent aussi de l'eau dans leurs structures ainsi que de l'hydrogène combiné. Ces auteurs montrent que lorsque l'eau physisorbée est éliminée par traitement thermique elle influe beaucoup sur la capacité de PbO₂. Une faible perte de capacité est obtenue à la fois pour α et β -PbO₂, elle est plus accentuée dans le cas de α -PbO₂.

Une distinction a été faite entre les différentes formes protonnées existantes dans PbO₂ : H₂O, OH⁻ et H⁺. Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer différents formalismes.

-L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO₂ a été proposée par Pohl et Rickert [89], pour eux la déficience en oxygène est compensée par les molécules d'eau selon : PbO_{2- δ} mH₂O, δ étant l'écart à la stœchiométrie.

-L'équipe dirigée par Boher [90] propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre PbO_{2-x}(OH)_y et PbO_{2-x}(H₂O).

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

protons.

De plus il existe sans doute une relation entre ces deux caractéristiques à savoir: la non stœchiométrie et la présence des protons. C'est pourquoi de nombreuses études sont consacrées au dopage de PbO_2 par différents éléments chimiques dans le but d'améliorer les propriétés électrochimiques.

Il est connu que PbO_2 préparé par voie chimique est inactif, par contre celui synthétisé par voie électrochimique est très actif de batteries au plomb-acide présente une forte activité électrochimique. Il a été constaté que le bioxyde de plomb préparé par voie électrochimique est non stœchiométrique, tandis que le PbO_2 préparé chimiquement est presque stœchiométrique [91, 92].

Pavlov et al [93] ont trouvé que les zones de gel représentent plus de 30% de la couche de surface de PbO_2 . Monahov et Pavlov [94] ont trouvé des structures hydratées. Les ions Pb^{4+} sont formés à la surface de l'électrode, ils sont instables en milieu aqueux et forment le $\text{Pb}(\text{OH})_4$, ce dernier est partiellement ou complètement déshydraté et donne respectivement le $\text{PbO}(\text{OH})_2$ et PbO_2 .

I-2-3-1 : Structure de la matière active : PbO_2

I-2-3-1-1 : Modèle cristal- gel

Il existe principalement deux structures établies dans la littérature [95]. Le premier modèle expliqué par Pavlov [96] repose sur la répartition de la matière active en deux parties : l'une constituée d'un gel hydraté et l'autre de zone cristalline de dioxyde de plomb. Lors de la décharge les électrons provenant de la partie cristalline de PbO_2 permettent la réduction des molécules de $\text{PbO}(\text{OH})_2$ en $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et le maintien de la neutralité électronique est assuré par l'apport des protons de la solution d'acide à travers la porosité du gel. La forme réduite du gel en contact avec la solution d'acide sulfurique se décompose pour former de l'eau et du sulfate de plomb. Tandis qu'à l'intérieur de la partie gélifiée, la forme réduite du gel se déshydrate en PbO orthorhombique. La zone gélifiée est en équilibre avec la zone cristalline et l'électrolyte. Ainsi il y'a une constante hydratation du PbO_2 en $\text{PbO}(\text{OH})_2$ ce qui a pour effet de réduire la masse active et apporte aussi une explication du phénomène d'autodécharge des batteries plomb/acide (figure I-13).

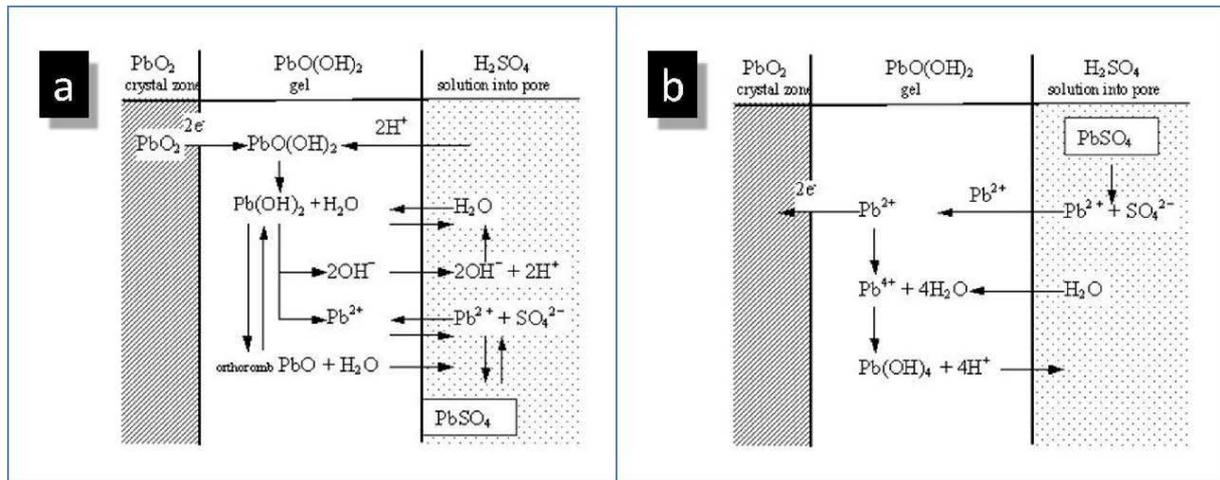


Figure I-13: Les réactions élémentaires lors de la décharge (a) et de la charge (b) de la matière active.

Lors de la recharge, PbSO₄ conserve une certaine concentration en cations Pb²⁺ en solution dans les pores de la couche de passivation. Il existe un équilibre avec les cations Pb²⁺ de la zone gélifiée. L'équilibre de la concentration en ions Pb²⁺ est assuré par le passage des ions Pb²⁺ de la solution acidifiée vers la zone gélifiée. Afin d'assurer l'électro-neutralité du gel, l'eau réagit avec les ions Pb²⁺ présents dans le gel pour former un nouvel hydroxyde de plomb Pb(OH)₄ et des protons qui migrent vers la solution.

I-2-3-1-2 : Modèle de Kugelhaufen

Le second modèle structure est celui de Kugelhaufen [98]. Dans ce modèle la matière active est considérée comme des agrégats poreux de grains de PbO₂ soudés entre eux par un ou plusieurs cols. Les agrégats forment ainsi une structure électriquement conductrice. La conduction ionique et les échanges de matière pour la réduction et l'oxydation de la matière active sont permis grâce à la porosité disponible entre les grains [95].

I-3 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'APPLICATION DE PbO_2 POUR LA DEGRADATION DU PHENOL

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants produits dans le milieu par réaction électrochimique. Généralement, on utilise deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton 'électro-Fenton'. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [99].

L'oxydation d'un composé organique est réalisée par échange d'électrons entre la molécule et l'accepteur d'électrons (anode, oxydant). L'équation (4.1) présente le bilan permettant d'atteindre le stade terminal de dioxyde de carbone en milieu aqueux.



Pour oxyder un composé sur une électrode, celle-ci doit être portée à un potentiel supérieur ou égal au potentiel d'oxydation du couple considéré. Le potentiel standard d'un couple oxydo-réducteur est défini à partir de l'enthalpie libre de la réaction et du nombre d'électrons échangés [100]. Le potentiel standard du couple est déduit de cette enthalpie en tenant compte du nombre d'électrons échangés pour une mole de composé organique minéralisée. Le tableau VI-1 présente les valeurs de potentiel standard du phénol et les acides carboxyliques simples comme les acides maléique, oxalique et formique.

Tableau I-1 : potentiel standard de quelques couples rédox [100].

Molécule Organique	Couple rédox	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	E° (V/ENH)
Phénol	$C_6H_6O + 11 H_2O \longrightarrow 6CO_2 + 28H^+ + 28e^-$	-3027.36	0.21
Acide maléique	$C_4H_4O_4 + 4 H_2O \longrightarrow 4CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	-1426.74	-0.01
Acide oxalique	$C_2H_2O_4 + 11 H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	-328.02	-0.47
Acide formique	$HCOOH \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	-270.13	-0.17

Dans chacun des cas, la valeur du potentiel standard obtenue est inférieure à celle de la formation du dioxygène par oxydation de l'eau (1,23 V / ENH). L'oxydation anodique impliquant un transfert d'oxygène depuis le solvant est en général un phénomène très irréversible. Les potentiels de demi-vague des réactions de transfert de l'atome d'oxygène, lorsqu'ils sont observés expérimentalement, sont bien supérieurs aux données thermodynamiques dans le cas de matériaux communs d'électrode (Pt, PbO₂, carbone, etc.) mais très peu de données expérimentales sont accessibles, notamment pour les composés organiques aliphatiques. Bien que ces réactions soient thermodynamiquement possibles, les cinétiques sont limitatives [101].

L'oxydation électro-catalytique du phénol, qui est un composé aromatique toxique et a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [102-104] et ce en vue d'une diminution considérable de son impact sur l'environnement et/ou également d'une augmentation de sa biodégradabilité. L'efficacité de ce procédé de traitement par voie électrochimique des eaux chargées par le phénol dépend fortement de la nature de l'électrode utilisée [105,106]. Parmi ces électrodes le PbO₂ a suscité un intérêt grandissant quant à son utilisation comme anode dans plusieurs applications industrielles. Il a été utilisé pour l'électro-synthèse de perchlorate de sodium [107] ; pour la production électrochimique d'ozone [108] et pour l'oxydation électro-catalytique des polluants organiques [102,109,110]. Li et *al.* [111] ont proposé le mécanisme d'oxydation anodique du phénol à concentrations élevées qui est présenté sur la figure I-14.

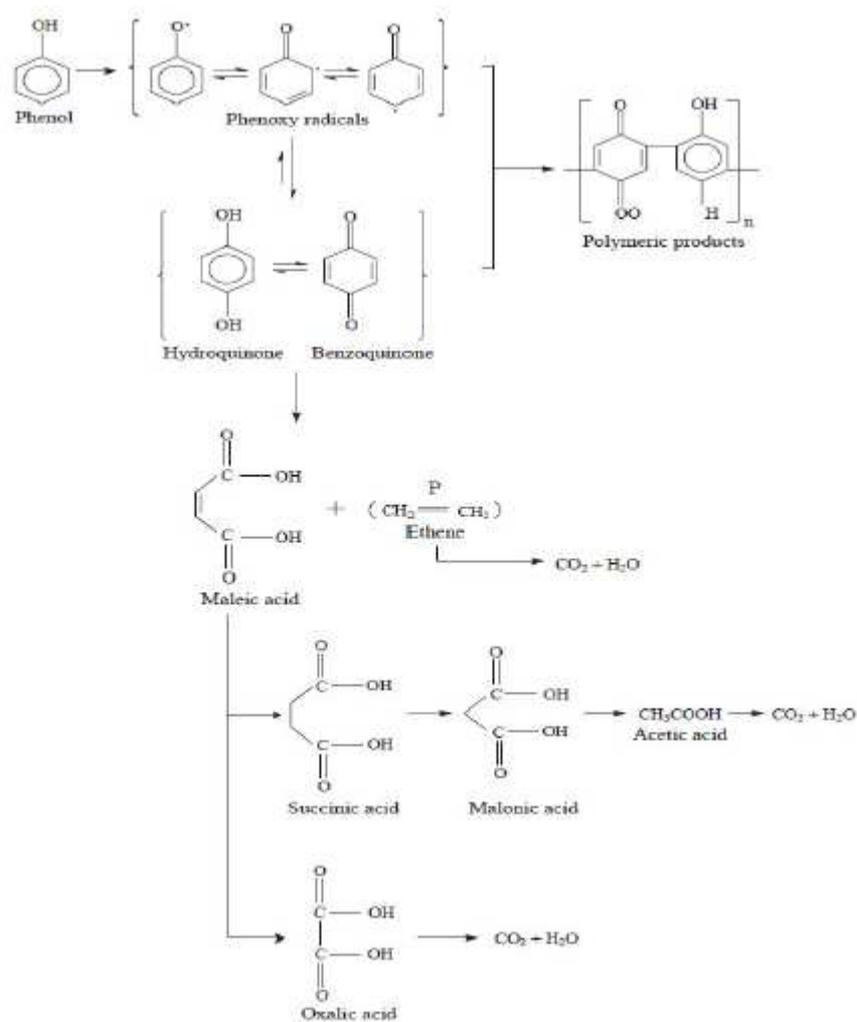


Figure I-14 : Schéma réactionnel lors de la dégradation électrochimique du phénol.

Dans notre travail nous nous intéressons à une étude comparative de la dégradation du phénol sur une électrode à base de PbO₂ préparé par voies chimique et électrochimique.

CHAPITRE II

Technique expérimentales de caractérisations

Techniques expérimentales

II-1 : Techniques physico-chimiques :

Les différents échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons-X, l'analyse thermique, l'analyse chimique, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie UV-Visible.

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

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode s'applique à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles,...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses, désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Cette méthode permet de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés.

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système à trois axes, formant des mailles qui ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les éléments selon leurs mailles, et associer une famille de plans (appelés réticulaires) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leurs orientations, leurs distances inter réticulaires (d), la densité de chaque plan et le nombre de plans équivalents [112].

En effet, chaque réseau mésostructuré possède une régularité propre, déterminée par la structure et un diffractogramme des rayons X unique. Sur un spectre, ces régularités se manifestent généralement aux bas angles ($2\theta \leq 3^\circ$), qui constitue une particularité des matériaux mésostructurés, liée au fait que les distances qui se répètent régulièrement sont supérieures aux distances inter planaires d'un réseau cristallin [113].

La diffraction des rayons X est basée sur la formule de Bragg [114] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

d_{hkl} : est la distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å

θ : est l'angle de Bragg

λ : est la longueur d'onde du rayonnement en Å

n : est l'ordre de diffraction

Elle consiste à l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique la source des rayons X et le détecteur qui forment toujours des angles égaux avec le support.

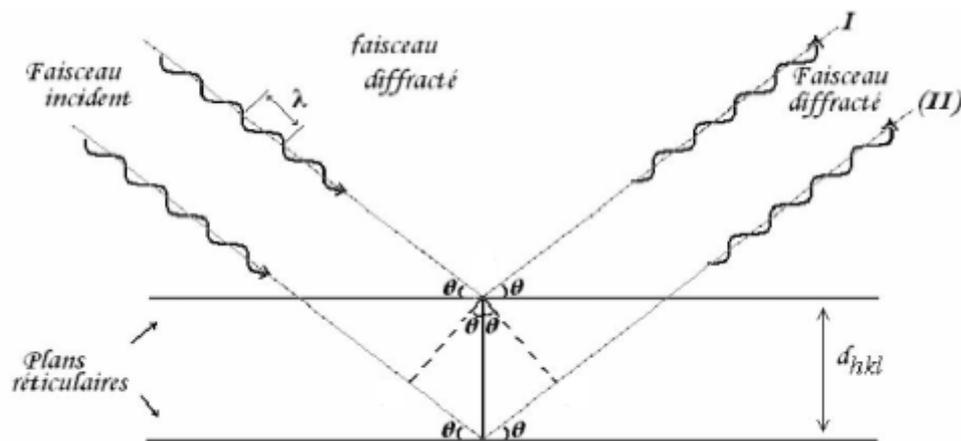


Figure II-1: illustration de la loi de Bragg

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

De la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies des spectres obtenus et nous les comparons à celles données par les fiches (JCPDS N°= 98-002-3292 et JCPDS N°= 98-002-0362 respectivement pour β et α - PbO_2).

La taille des cristallites est déterminée en utilisant la méthode de Scherrer [115]. En exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons-X, le calcul de D est basé sur l'équation suivante :

$$D = 0,94 \lambda / B \cos\theta \quad (2.2)$$

Avec :

B : La largeur de la raie à mi- hauteur exprimée en radians

λ : La longueur d'onde de l'anticathode

k : La constante (0,94).

D : La taille des cristallites (en Å).

II-1-2 : Analyse thermique différentielle et gravimétrie

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 physique ou chimique.

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 [116] et Mawston [117] pour caractériser et suivre l'évolution des masses actives de l'accumulateur au plomb. Corinoet *al.* [118] ont utilisé ces techniques pour la détermination du pourcentage de Pb libre présent dans la masse positive.

II-1-3 : La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électron-matière. La méthode consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau électronique. La source d'électrons la plus utilisée est obtenue en chauffant un filament de tungstène en forme de pointe, par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau électronique qui est focalisé localement. L'efficacité de la source est définie par sa brillance, c'est à-dire sa densité d'émission électronique par unité d'angle. Les lentilles électrostatique et magnétique affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur la surface de l'échantillon par un balayage. Lors de l'interaction électrons primaire et matière, des électrons rétrodiffusés et secondaires sont émis.

Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

II-1-4 : La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée.

Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par de la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité passe de l'orbitale qu'il occupe dans l'état fondamental à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique entre les deux orbitales.

$$\Delta E = h \nu = hc/\lambda \quad (2.3)$$

Où :

E : est l'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

h : est la constante de Planck

ν : est la fréquence (Hertz)

λ : est la longueur d'onde (nm)

C : est la vitesse de la lumière

L'intensité d'une bande donnée est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon C l \quad (2.4)$$

Où

A : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

I : est l'intensité du faisceau lumineux incident

I_0 : est l'intensité du faisceau lumineux transmis

ϵ : est la concentration d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire.

C : est la concentration de la solution analysée en mole / litre

l : est l'épaisseur de l'échantillon.

Le plus souvent on utilise des spectres UV-Vis de basse résolution pour déterminer :

- La pureté des substances chimiques.
- La composition d'un mélange dont les composants et leurs caractéristiques spectrales sont connus.
- La structure électronique des substances inconnues.
- L'équilibre chimique dans les solutions.
- Les constantes d'acidité, basicité et de dissociation des substances chimiques.
- Le suivi d'une réaction chimique.

II-1-5 : Analyse chimique

II-1-5-1 : Détermination du pourcentage de bioxyde de plomb (Pb^{IV}) par titrage :

Les réactifs que nous avons utilisés dans les différentes analyses sont :

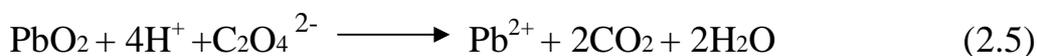
- L'oxalate de sodium (Na₂C₂O₄).
- L'acide perchlorique (HClO₄) 70 -72%.
- Le permanganate de potassium (KMnO₄) 0,1N.

Le PbO₂ est réduit par Na₂C₂O₄ en Pb²⁺ et l'excès de Na₂C₂O₄ sera titré en retour par le KMnO₄.

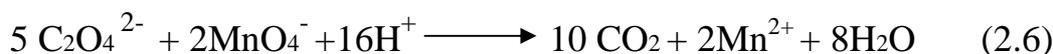
On pèse 0,4 g de la masse active positive à analyser et 0,268 g d'oxalate de sodium. Le mélange est mis dans un Erlen Meyer de 500 ml avec 20 ml d'eau distillée et 10 ml d'acide perchlorique ensuite on chauffe doucement le mélange jusqu'à dissolution complète de la masse noire. Après la dissolution on ajoute 40 ml d'eau distillée et on titre avec KMnO₄ jusqu'au virage de la couleur rose, on note le volume V.

Le principe du titrage est décrit par les réactions chimiques suivantes :

Le bioxyde de plomb réagit avec l'ion oxalate et est réduit à l'état Pb²⁺ selon l'équation (2.5) :



L'ion oxalate en excès est titré en retour par une Solution de permanganate selon l'équation (2.6) :



Le pourcentage de PbO₂ est calculé en utilisant la formule suivante :

$$\% \text{PbO}_2 = 119,6 - 2,99 \times V(\text{KMnO}_4)$$

II-1-5-2 : Détermination du pourcentage de PbSO₄ par photométrie :

Les réactifs que nous avons utilisés dans cette analyse sont:

- L'éthylène diamine tétra acétique acide (EDTA) 5%.
- L'acétate de baryum (BaCl₂).
- L'acide acétique (CH₃COOH) 99.9 % et d=1.05,

On pèse 10 g d'acétate de baryum, on les met dans une fiole de 100 ml, ensuite on complète jusqu'au repère par l'eau distillée. Dans un bêcher de 150 ml on prend 0,5g de masse positive finement pulvérisée, on la fait dissoudre dans 40 ml d'EDTA, et 2 ml d'acide acétique concentré, on chauffe jusqu'à dissolution totale, après refroidissement on ajoute 5 ml de la solution d'acétate de baryum (0,1N). Cette solution est transférée dans une fiole de 100 ml dont le volume est complété par l'eau distillée, on laisse la solution au repos pendant une heure. On fait passer la solution de chaque échantillon dans un photomètre type Eppendorf, la cuvette support a une épaisseur de 2 cm, et la longueur d'onde est fixée à 436 nm. La masse de PbSO₄ exprimée en mg est donnée par la formule suivante :

$$\% \text{ PbSO}_4 = \frac{\text{extinction} \times (8070 - 1020)}{\text{masse} \times \text{épaisseur cuvette}}$$

II-2 : Techniques électrochimiques :**II-2-1 : La voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique est une méthode potentiodynamique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques. C'est une technique simple et rapide qui peut fournir de nombreuses informations sur le comportement du système redox ayant lieu à la surface de l'électrode.

Cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante :

$$E_f = E_i + V t$$

Avec :

V : la vitesse de balayage du potentiel exprimée en Volts/s

t : le temps en secondes.

Cette méthode permet de déceler rapidement l'existence des différentes étapes réactionnelles en variant seulement la vitesse et l'étendu du balayage de potentiel.

Ainsi, les caractéristiques des pics et des paliers fournissent au manipulateur des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels.

Elle peut être aussi utilisée à des fins d'analyses pour déterminer :

- La nature et la concentration des espèces oxydables et réductibles présentes.
- Le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.
- La mesure des paramètres cinétiques, et ce lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels de demi-vague mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

E_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

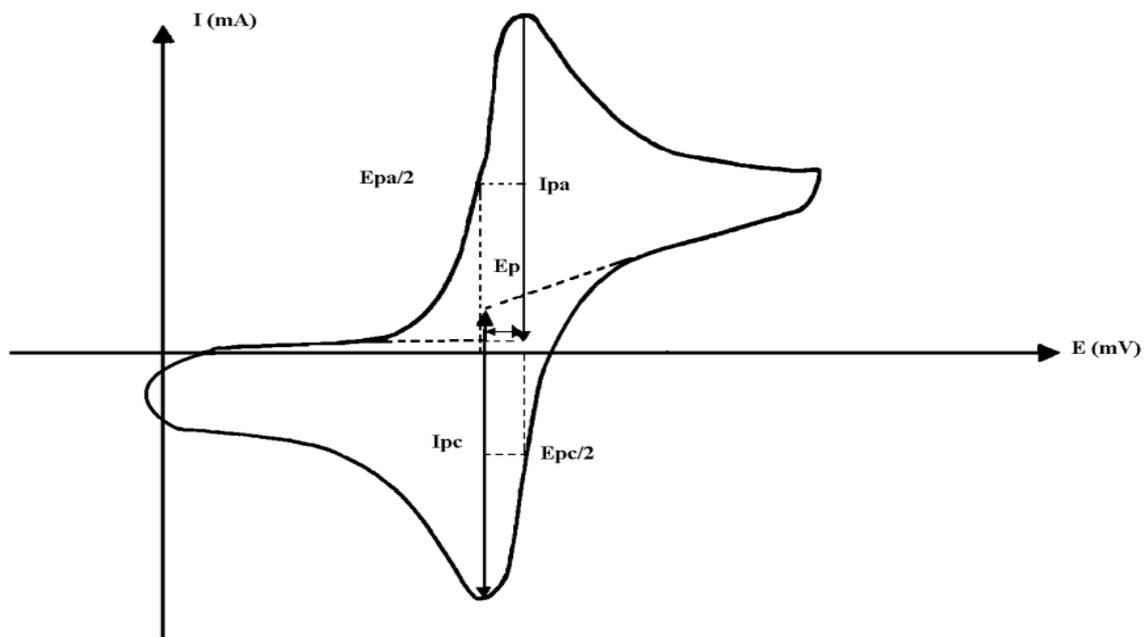


Figure II.2 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

II-2-1-2: les avantages de la voltampérométrie cyclique

Parmi les avantages de la voltampérométrie cyclique on cite :

- La possibilité de limiter le nombre de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé
- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode et la rapidité de la mesure.
- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimiques

II-2-2 : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode consiste à appliquer pour l'électrode une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [119, 120].

Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \sin \omega t \quad (2.7)$$

Le signal de sortie est donné par:

$$i = I \sin (\omega t + \phi) \quad (2.8)$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ($Z=e/i$), cette impédance est une grandeur pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ($-Z_{Img}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{Réel}$) paramétrées en fonction de ω .

$\omega = 2\pi f$ ou f désigne la fréquence en Hz.

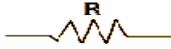
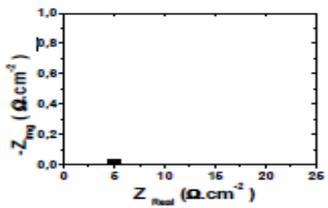
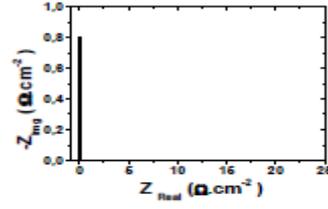
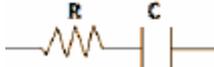
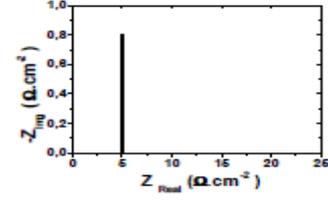
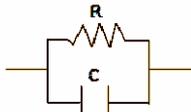
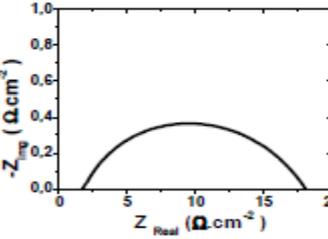
$$Z = Z_{Réel} - j Z_{Img} \quad (2.9)$$

Où $j = \sqrt{-1}$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par:

$$Z = \sqrt{(Z_{Réel})^2 + (Z_{Img})^2} \quad (2.10)$$

Tableau II.1 : Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples.

Élément	Impédance	Circuit équivalent	Impédance équivalent
Résistance	$Z = Z_{réel} = R$		
Condensateur	$Z = Z_{img} = 1/jC \omega$		
Résistance + Condensateur en Série	$Z = Z_{réel} + Z_{img}$ $= R + 1/jC \omega$		
Résistance + Condensateur en Parallèle	$1/Z = 1/Z_{réel} +$ $1/Z_{img}$ $= 1/R + jC \omega$		

L'angle entre l'axe des x et le vecteur définit la phase θ est donné par :

$$\tan \theta = Z_{Réel} / Z_{Img} \quad (2.11)$$

La spectroscopie d'impédance permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (de faible amplitude et de pulsation). Le tableau 2.1 résume quelques exemples de simulations électriques de différentes associations de composants classiques [120].

Aux hautes fréquences, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance en série englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant par rapport à

la matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est négligeable. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, et la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg.

Les courbes d'impédance sont simulées à l'aide d'un logiciel Z View, pour déterminer les paramètres d'impédances.

II-2-3 : La chronopotentiométrie

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

Afin de tester la réactivité électrochimique et les performances des différentes électrodes, nous avons utilisé un montage à trois électrodes. L'électrode de travail est une poudre de PbO_2 placée dans un embout de téflon en contact avec un crayon de charbon qui sert comme conducteur électronique (figure II-3). L'électrode de référence est une électrode à sulfate de mercure ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), et la contre électrode est un crayon de charbon. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1.28.

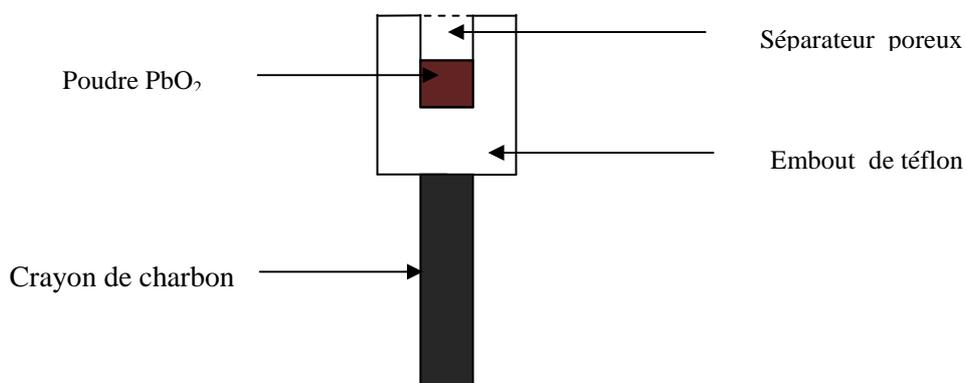


Figure II-3: Schéma de l'électrode de travail

L'évolution temporelle du potentiel est réalisée à l'aide d'un Voltalab type PGZ 301. Le montage du dispositif électrochimique est représenté sur la figure II-6.



Figure II-6 : montage du dispositif électrochimique

CHAPITRE III

*Etude comparative de
l'activité du bioxyde de plomb*

Etude comparative de l'activité du bioxyde de plomb préparé par voies chimique et électrochimique

III-1 : Synthèse du bioxyde de plomb

Le bioxyde de plomb a été préparé par voies chimique et électrochimique :

III-1-1 : Préparation de PbO_2 par voie chimique

Le bioxyde de plomb chimique a été préparé en ajoutant sous agitation constante 4.43g de tétra-acétate de plomb (IV) à 25 ml d'eau déminéralisée. L'agitation est maintenue 30 minutes afin d'assurer l'hydrolyse complète de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Un précipité de couleur marron est obtenu après décantation. Le précipité est ensuite filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché à une température de 60 °C pendant 4 heures dans une étuve sous vide. Une poudre marron foncée est ainsi obtenue.

III-1-2 : Préparation de PbO_2 par voie électrochimique

Le bioxyde de plomb électrochimique est préparé selon la méthode de Voss et Freundlich [121] qui est basée sur l'oxydation électrochimique des plaques positives non formées dans l'acide sulfurique selon l'opération suivante :

Nous avons utilisé des plaques positives non formées cuites de dimensions 123 mm x 143 mm x 1.6 mm fournies par la société ENPEC (*).

la pâte positive non formée ayant une densité de 4.2 g/cm^3 est préparée à 35 °C en mélangeant une poudre de plomb industrielle composée de 75 % de PbO et 25 % de Pb avec de l'eau distillée puis avec une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 selon un rapport acide / oxyde de 10 %. Cette pâte est appliquée sur des grilles coulées à partir d'un alliage Pb-Sb-Se (1.7 % Sb). Les plaques positives ainsi obtenues sont soumises pendant 24 h à de la vapeur d'eau saturée d'une humidité relative de 80 % à une température de 65 °C, puis séchées à l'air pendant 24 h (opération dite de curing). Les plaques ont une porosité de 51% et la teneur en eau après séchage ne dépasse pas 0,2 %. Les plaques ayant une masse de 106 g sont d'abord trempées pendant 72 h dans une solution de H_2SO_4 de densité 1,40 g/cm^3 , puis formées dans une solution d'acide sulfurique de densité égale à 1,05 selon le programme de charge suivant :

(*) Entreprise Nationale des produits de l'électrochimie.

Tableau III-1 : Programme de formation électrochimique de β -PbO₂.

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

Des grilles à base de plomb (1.7 % Sb) ont été utilisées comme contre électrodes (figure III-1)

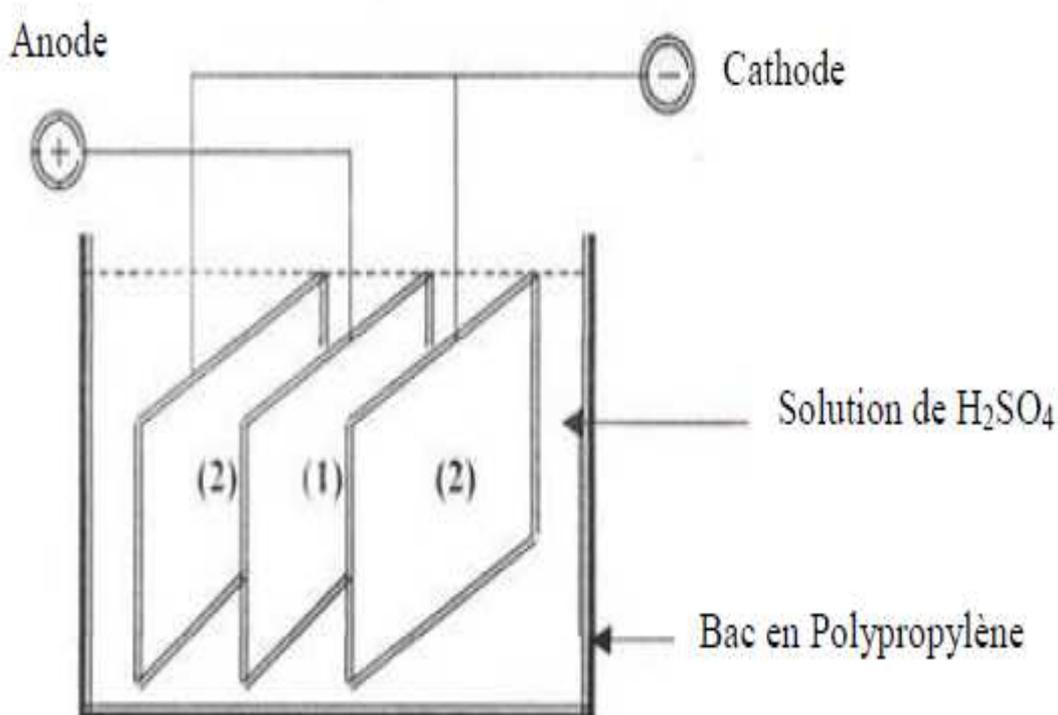


Figure III-1 : Schéma du bac de formation des plaques :

- (1) Electrode de travail (plaque positive non formée).
- (2) Electrode auxiliaire (grille en plomb).

Après formation, les plaques sont lavées à l'eau de robinet pendant plusieurs heures afin d'éliminer l'excès d'acide sulfurique puis séchées à 110 °C pendant une nuit, la masse de PbO₂ est détachée des grilles, lavée, rincée avec une solution d'acétate d'ammonium saturée à chaud pour éliminer l'excès de sulfates, puis à l'eau distillée. Les plaques sont ensuite séchées et tamisées à 58 microns.

III-2 : Caractérisations physico-chimiques

III-2-1 : Analyse par diffraction des rayons-X

L'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée sur poudre. Nous avons utilisé un générateur type APD-15 Philips 2134 et une anticathode en cuivre $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ avec sélection de la raie K_{α} . Les enregistrements des spectres sont effectués à des valeurs de 2θ allant de 20 à 40° . Les spectres DRX obtenus des deux échantillons de bioxyde de plomb chimique et électrochimique sont représentés sur la **figure III.2**.

En utilisant la loi de Bragg $\lambda=2d \sin\theta$, nous avons déduis les valeurs de la distance réticulaire et comparé aux données de la fiche JCPDS n° 98-002-3292 de $\beta\text{-PbO}_2$. L'examen des spectres de $\beta\text{-PbO}_2$ synthétisé par voie électrochimique et chimique nous permet de distinguer les raies principales caractéristiques de la variété $\beta\text{-PbO}_2$. On remarque aussi que ces raies s'indexent parfaitement avec celle de la fiche ce qui indique que les deux échantillons sont du $\beta\text{-PbO}_2$. On constate la présence de faibles quantités de $\alpha\text{-PbO}_2$ (13 %) et de PbSO_4 (21 %) pour PbO_2 synthétisé par voie électrochimique. Par contre le PbO_2 chimique contient une seule phase correspondant à $\beta\text{-PbO}_2$.

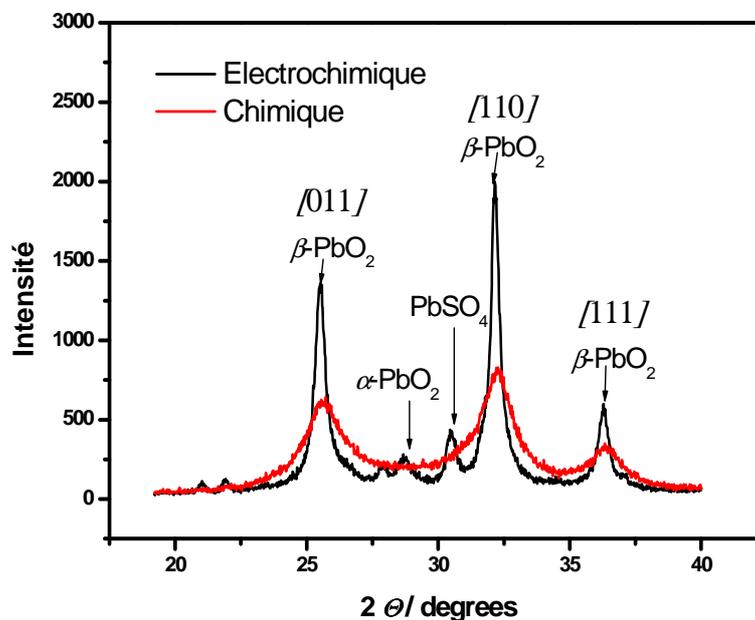


Figure III-2 : Spectres de diffraction R-X de PbO_2 préparé par voie chimique et électrochimique.

Tous les pics enregistrés ont été identifiés comme étant ceux du bioxyde de plomb β -PbO₂. Cependant aucun changement n'a été observé dans les allures des spectres, les différences des intensités et des largeurs des pics sont claires.

Il apparaît bien clairement que le β -PbO₂ chimique présente des pics de plus faible intensité, et des largeurs à mi-hauteur plus grande par rapport à β -PbO₂ électrochimique, ce qui attribue aux particules une plus faible taille et donc une cristallinité réduite. Dans le cas de PbO₂ préparé par voie électrochimique, le spectre correspondant est caractérisé par des raies plus intenses avec des largeurs à mi-hauteur plus petites. Ce qui prouve que cet échantillon est plus cristallin par rapport à l'échantillon préparé par voie chimique.

Nous avons calculé la taille des particules en adoptant la méthode de Sherrer. Nous avons sélectionné la raie caractéristique de la phase β -PbO₂ située à $2\theta = 25,37^\circ$ et qui correspond à la distance réticulaire $d = 3,5 \text{ \AA}$. La taille moyenne des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) selon la direction [011] en utilisant l'équation:

$$D = \frac{0.94 * \lambda}{h * \cos \theta}$$

Où

D:est la taille de la particule (nm).

λ : la longueur d'onde de l'anti-cathodique de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

h: la largeur à mi hauteur (radians).

Les valeurs obtenues de la taille des cristallites et les résultats de l'analyse chimique sont regroupés dans le **tableau III-2**.

Tableau III-2 : Résultats de l'analyse chimique et de la taille des cristallites pour les deux échantillons de PbO₂ chimique et électrochimique.

Echantillons	PbO ₂ (%)	PbO (%)	Précipité (%)	Taille des cristallites (nm)
PbO ₂ Chimique	79.38	-	4.58	5
PbO ₂ Electrochimique	78.82	10.97	0.42	19

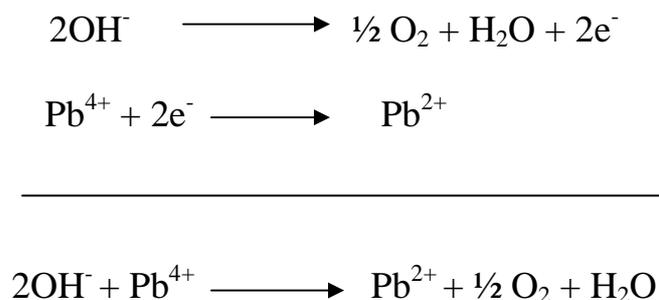
On remarque que l'échantillon électrochimique est composé de cristallites d'une taille de 19 nm presque quatre fois celle de PbO₂ préparé par voie chimique qui est de 5 nm seulement.

On constate aussi que le pourcentage de PbO₂ est presque le même pour les deux échantillons. Il représente environ 80 % de la masse totale, le résidu dans l'échantillon électrochimique est le plomb métallique et le sulfate de plomb. Pour l'échantillon préparé chimiquement le résidu est l'oxyde de plomb.

III-2-2: Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique a été effectuée en utilisant un appareil de type Metler Toledo : TGA / SDTA 85 1e et DSC 822e. Toutes les mesures ont été faites sous atmosphère d'azote avec un débit de 50 cm³/min pour la TGA et 80 cm³/min pour la DSC en imposant une vitesse de chauffe de 10°C/min, l'échantillon a été préalablement chauffé à 60 °C pour faire évaporer l'eau adsorbée à la surface.

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



En chauffant, la partie PbO(OH)₂ contenue dans la masse active positive est décomposée en PbO, en eau, et en oxygène selon la réaction suivante :



Les analyses thermiques ont été effectuées à une température comprise entre 35 et 300 °C, le but de ces analyses étant de déterminer les parties hydratées des échantillons chimique et électrochimique. La figure III-3 illustre les pertes de poids mesurées respectivement pour les échantillons de β -PbO₂ préparés par les deux voies chimique et électrochimique en fonction de la température de chauffage.

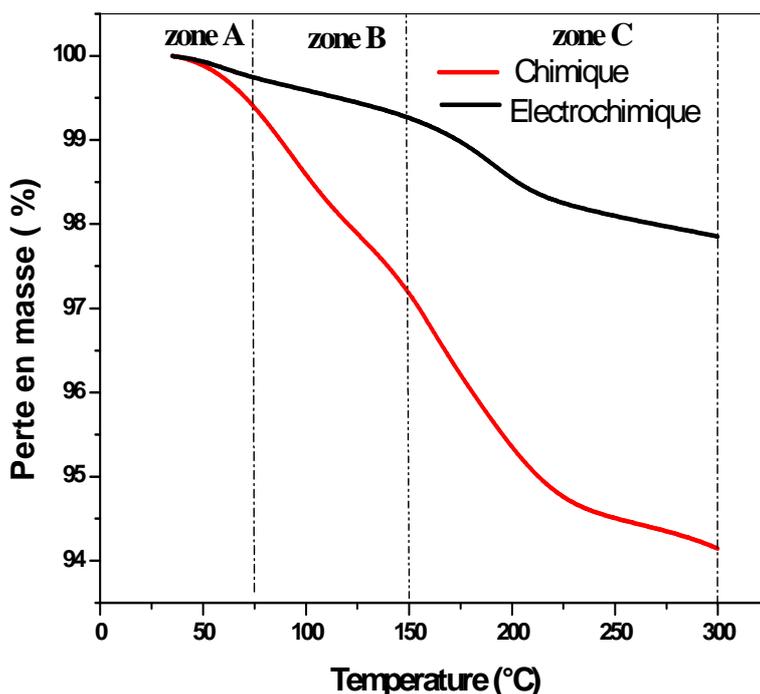


Figure III-3 : Courbes TG de β -PbO₂ préparé par les deux voies chimique et électrochimique.

D'après ces courbes on montre que la dégradation thermique de PbO₂ se fait selon trois zones de température distinctes :

-Zone A : Entre 25 et 75 °C dans cet intervalle de température les pertes de poids mesurées sont dues à l'évaporation de l'eau faiblement liée.

-Zone B : Entre 75 et 150 °C dans cet intervalle de température, les pertes de poids correspondent à la libération de H₂O de la partie hydratée (gel) des particules et d'agglomérats.

-Zone C : Entre 150 et 300 °C les pertes de poids dans cette plage de température sont dues à l'évaporation de l'eau fortement liée.

A partir des figures III-4, nous avons déterminé la perte en eau pour les différentes zones de température comprises entre 25 et 300 °C. Les valeurs des pertes en eau sont rassemblées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2: Valeurs de perte en eau totale de β -PbO₂ chimique et électrochimique

Perte en eau (%)	Zone-A	Zone-B	Zone-C	Totale
PbO ₂ chimique	0.61	2.20	3.03	5.84
PbO ₂ électrochimique	0.26	0.48	1.41	2.15

A partir de ces résultats on remarque que l'échantillon préparé par voie chimique présente des valeurs de perte de poids largement élevées par rapport à celles obtenues pour l'échantillon préparé par voie électrochimique.

A titre d'exemple la teneur totale en eau dans l'échantillon chimique est de 5.84 % et celui de l'échantillon préparé par voie électrochimique est seulement de 2.15 %. Par conséquent, il semble que la voie chimique facilite l'hydratation de la matière active.

La figure III-4 représente le flux de chaleur mesuré en fonction de la température pour les deux échantillons chimique et électrochimique. La plage de température comprise entre 35 et 300 °C correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée à la surface et de l'eau contenue dans la partie gel de la masse active. Il est clairement visible que les processus endothermique et exothermique dépendent des conditions et de la méthode de préparation des échantillons.

Le pic endothermique correspond au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules de PbO₂, tandis que le pic exothermique est lié à la déshydratation de la partie amorphe de PbO₂ (une fois chauffé, le dioxyde de plomb amorphe est réordonné selon un processus mettant en jeu l'évolution de l'oxygène et l'eau combinée). Cette réaction exothermique est associée à une réduction de Pb⁴⁺ en Pb²⁺ selon les équations proposées précédemment.

Le profil thermique de PbO₂ chimique est caractérisé par des larges pics correspondants à sa microstructure amorphe élevée et une plus grande teneur en eau dans l'échantillon. Pour PbO₂ électrochimique, l'allure de sa courbe thermique est caractérisée par des pics aigus de faible intensité liée à sa faible structure amorphe et sa faible teneur en eau.

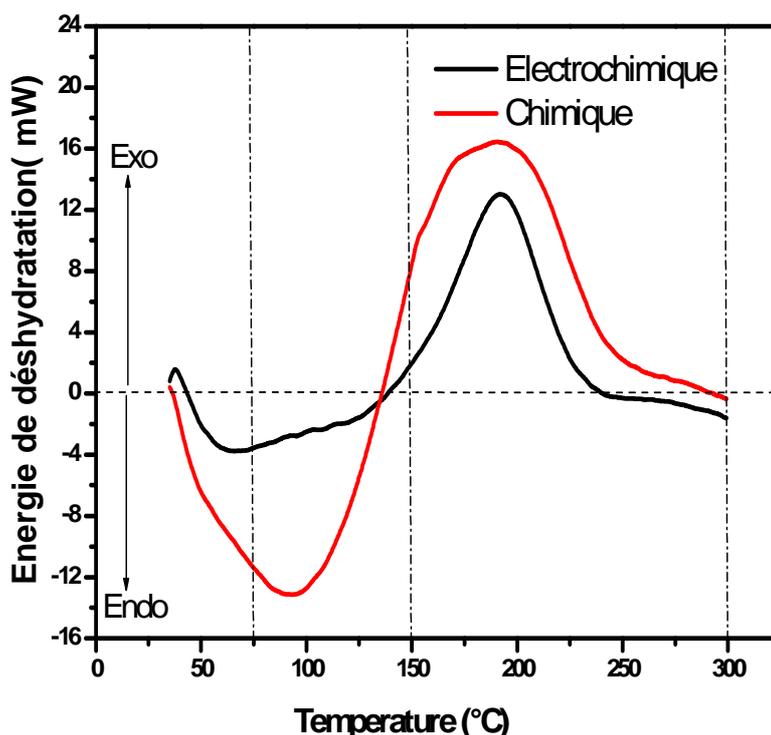


Figure III-4 : courbes DSC de PbO_2 chimique et électrochimique.

III-2-3 : Analyse par microscopie électronique à balayage

L'examen des différents échantillons a été effectué en utilisant un microscope de type JEOL200CX. Les figures (III-5) et (III-6) représentent les images MEB des poudres de PbO_2 préparées par voies chimique et électrochimique. Les images montrent que les deux poudres sont formées de grains de PbO_2 nanométriques assemblés entre eux et formant des agglomérats, qui à leur tour forment des agrégats. La forme et la taille des particules PbO_2 changent d'un échantillon à l'autre en fonction des conditions et de la méthode de préparation. De plus petites particules de PbO_2 interconnectées entre elles et formant des agglomérats, avec des nanoparticules encore visibles, sont observées sur l'image MEB de l'échantillon préparé chimiquement (voir figure III-5). Des particules de PbO_2 individuelles plus grandes et plus prononcées sont obtenues par voie électrochimique comme le montre la figure III-6.

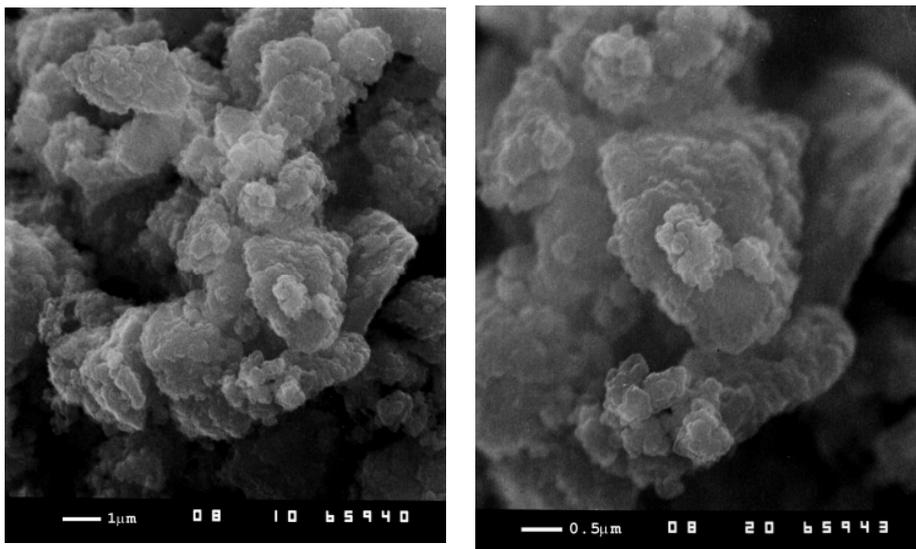


Figure (III-5) : Image MEB des particules de PbO₂ chimique.

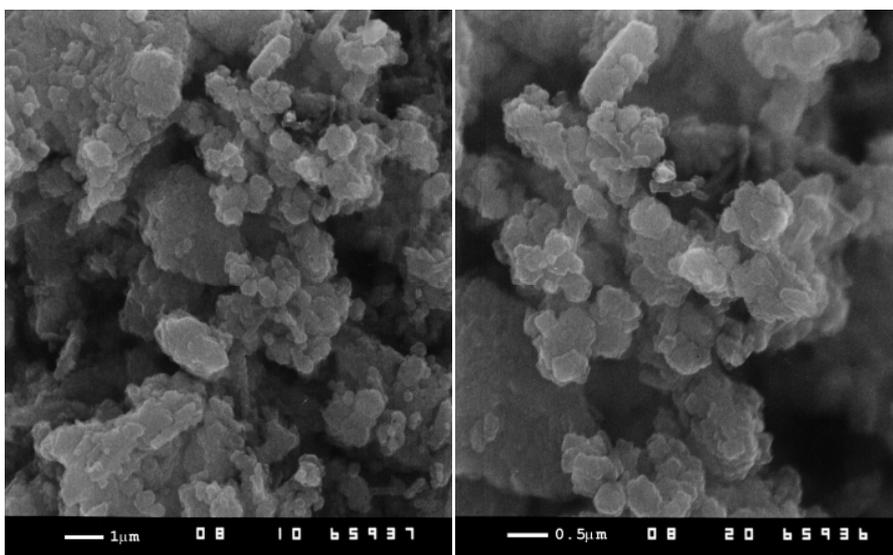


Figure (III-6) : Image MEB des particules de PbO₂ électrochimique.

Sur la base des résultats des données par MEB, on peut généralement conclure que la synthèse du dioxyde de plomb par voie électrochimique ou par la méthode chimique en solution aqueuse montre que le mécanisme de formation de PbO₂ passe par une phase de précipitation de PbO₂ par action de H₂O sur Pb⁴⁺.

III-3: Caractérisations électrochimiques

III-3-1: Etude galvanostatique

Pour mesurer la capacité de décharge en milieu sulfurique de β -PbO₂ préparé par voies chimique et électrochimique, nous avons utilisé la chronopotentiométrie comme technique d'investigation, nous avons tracé des courbes de variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge, cette dernière est calculée à partir de la formule suivante:

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

Où :

m: est la masse de bioxyde de plomb utilisée au cours de la décharge (g).

I: est l'intensité du courant imposé (A).

t: est le temps de fin de décharge (h).

Sur la figure (III-7) on présente les courbes de la variation du potentiel en fonction de la capacité de l'électrode exprimée en mAh.g⁻¹ de PbO₂.

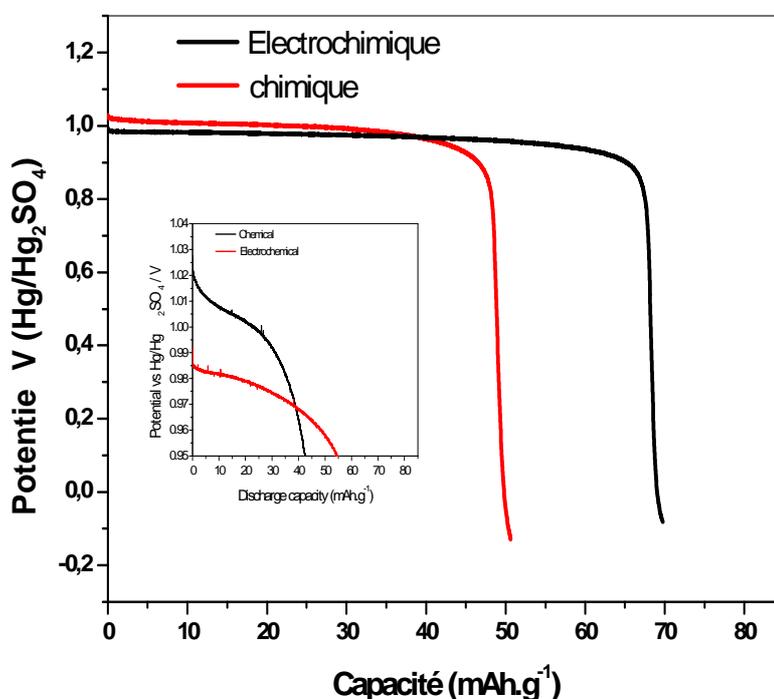


Figure III-7 : Décharges galvanostatiques sur poudre de β -PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique.

A partir de l'insert du zoom de la figure III-7, on peut voir que le PbO_2 chimique présente un potentiel à l'abandon légèrement supérieur ($E_{i=0} = 1025 \text{ mV}$) à celui de PbO_2 préparé par voie électrochimique ($E_{i=0} = 993 \text{ mV}$). Par conséquent, cela conduit à un plateau de potentiel qui correspond à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 supérieur. Ceci est dû à la différence dans la taille des cristallites des particules de PbO_2 et la micromorphologie des poudres lorsqu'on passe de l'échantillon chimique à celui électrochimique.

Il est communément connu que la capacité du dioxyde de plomb dépend de la teneur en eau mais malgré que l'échantillon chimique présente une petite taille des cristallites et un caractère amorphe, nous remarquons que la capacité de l'échantillon électrochimique est beaucoup plus élevée (70 mAh.g^{-1}) par rapport à celle de l'échantillon chimique (50 mAh.g^{-1}).

III-3-2: Etude par voltamétrie cyclique

Pour étudier l'effet du cyclage de l'électrode sur la capacité de réduction de $\beta\text{-PbO}_2$, nous avons effectué 100 cycles dans la plage de potentiel entre 1,5 V et 0,5 V par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ dans une solution de H_2SO_4 de densité 1.28 g/cm^3 , nous avons enregistré les variations de densités de courant en fonction du potentiel à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s .

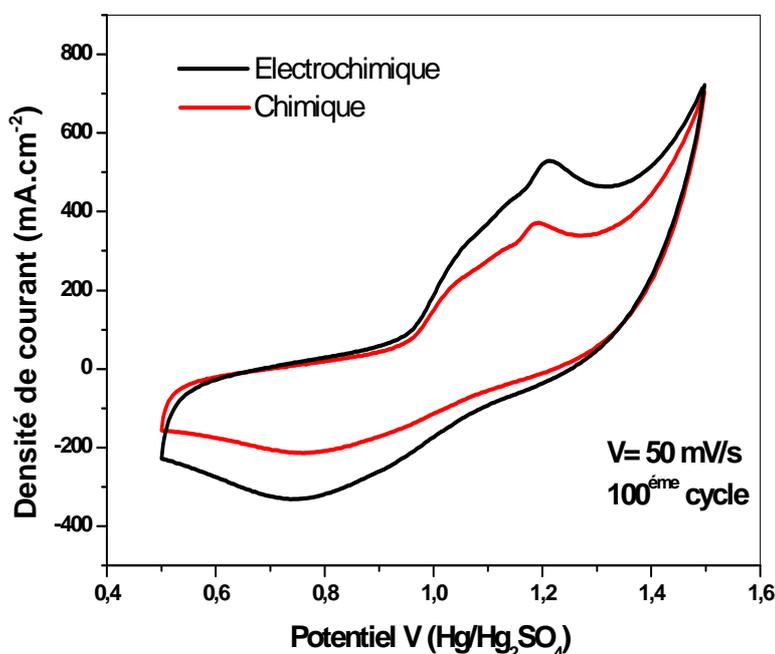


Figure III-8 : Courbes de voltammétrie cyclique de $\beta\text{-PbO}_2$ chimique et électrochimique après 100 cycles à une vitesse de 50 mV/s dans H_2SO_4 de densité 1.28 g/cm^3 .

A partir de ces voltammogrammes (figure III-8), il est clair que le PbO_2 préparé par la voie électrochimique présente des densités de courant cathodique et anodique élevées qui correspondent respectivement à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 lors de la décharge et à l'oxydation de PbSO_4 en PbO_2 au cours de la recharge.

La capacité de décharge en fonction du nombre de cycles pour les deux échantillons est illustrée sur la figure III-9. La capacité exprimée en mAh.cm^{-2} est déterminée en intégrant la surface du pic cathodique correspondant à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 .

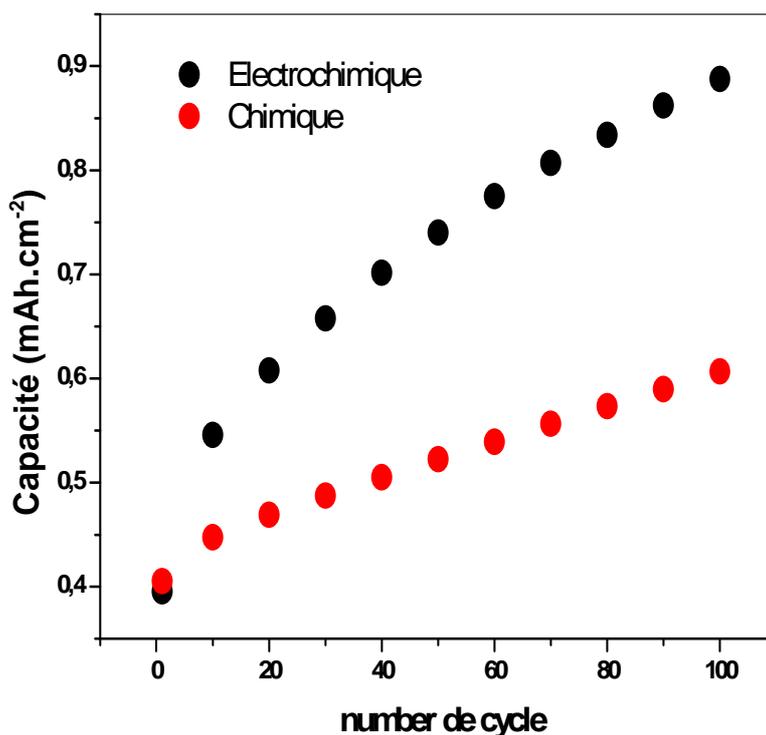


Figure III-9: Variation de la capacité de réduction de PbO_2 chimique et électrochimique en fonction du nombre de cycles.

On remarque que l'augmentation de la capacité de PbO_2 préparé par voie électrochimique est plus importante que celle de l'échantillon produit chimiquement. A titre d'exemple les valeurs de capacité des deux échantillons calculées pour le 100^{ème} cycle sont égales à 15,1 et 22,2 mAh.g^{-1} respectivement pour le PbO_2 préparé par voies chimique et électrochimique. Par conséquent, on peut conclure que la voie électrochimique donne un matériau actif positif avec une performance de cyclage plus élevée. En revanche, la voie chimique donne une capacité de décharge lors du cyclage plus faible.

III-3-3: Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du bioxyde de plomb chimique et électrochimique a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de densité 1.28 g/cm^3 . Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les deux bioxydes de plomb chimique et électrochimique dans la gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 10 mHz .

Les courbes de Nyquist correspondantes et leurs circuits électriques équivalents ont été enregistrés au potentiel à l'abandon et sous polarisation cathodique (900 et 800 mV). L'allure générale des courbes est présentée sur les figures III-10.

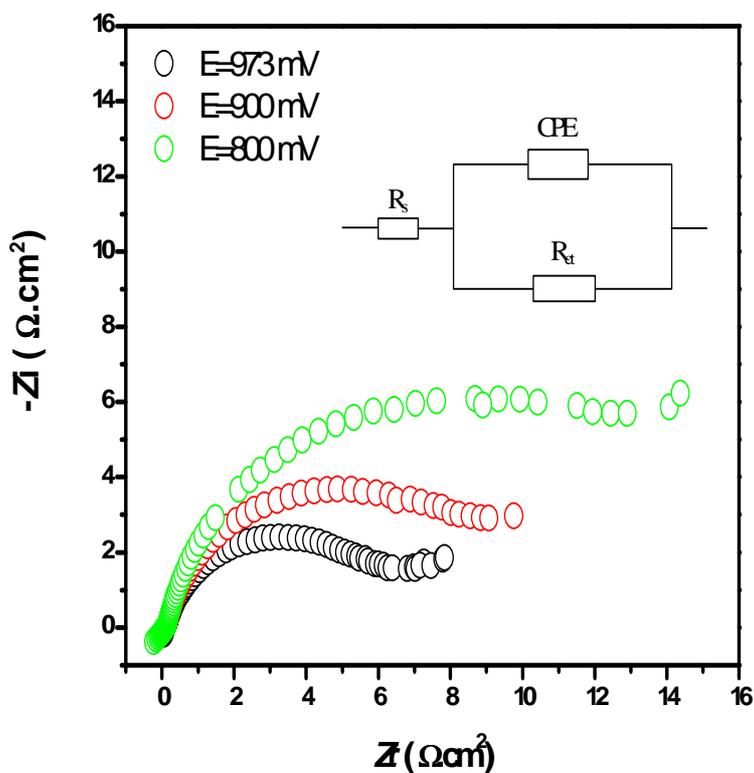


Figure III.10: Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance de PbO_2 chimique.

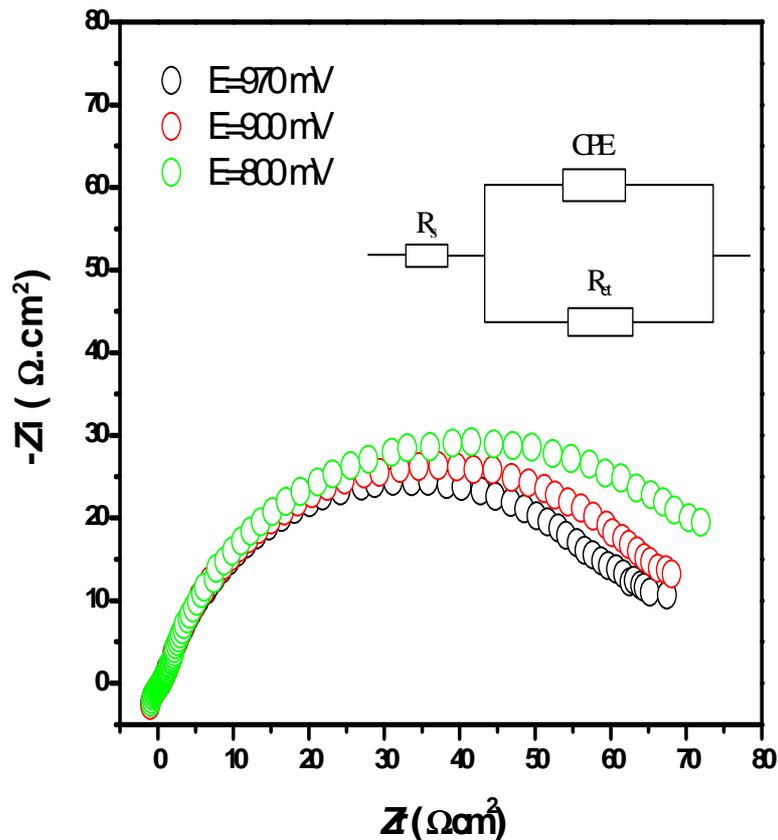


Figure III.11: Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance de PbO_2 électrochimique.

Au potentiel à l'abandon et à haute fréquence, on obtient un demi-cercle correspondant à la résistance de transfert de charge et à la formation de la capacité de la double couche. Sous polarisation cathodique, on remarque que PbO_2 chimique montre une augmentation importante du diamètre du demi-cercle et de la valeur de la capacité par rapport aux valeurs enregistrées pour PbO_2 électrochimique (voir figures III-10 et III-11).

Les données relatives aux électrodes testées à différents potentiels correspondent au circuit équivalent $R_s (R_{tc}, \text{CPE})$. Où R_s est la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge de l'électrode PbO_2 et CPE (constant phase element). Les paramètres d'impédance électrochimique sont résumés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Paramètres relatifs à l'impédance électrochimique de PbO₂.

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n
PbO ₂ Chimique				
E= 973 mV	0.10	06.48	0.083063	0.82
E= 900 mV	0.13	09.15	0.084747	0.86
E= 800 mV	0.12	15.27	0.081832	0.85
PbO ₂ électrochimique				
E= 970 mV	0.71	65.93	0.0054814	0.81
E= 900 mV	0.44	72.03	0.0054519	0.80
E= 800 mV	0.64	79.45	0.0084016	0.81

Les données montrent la variation de la résistance de transfert de charge avec la polarisation cathodique appliquée pour les deux électrodes. On voit clairement que le PbO₂ chimique avec une petite taille de cristallite et une teneur élevée en eau présente de faibles valeurs de résistance de transfert de charge. On note pour les deux échantillons une augmentation de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la valeur du potentiel de polarisation. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que, sous polarisation, les surfaces des particules amorphes sont partiellement converties en PbSO₄, ce qui conduit à une résistance plus élevée.

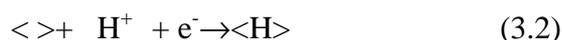
Sur le tableau III-4 on représente les valeurs de l'augmentation de la résistance de transfert de charge (exprimée en pourcentage (%)) par rapport à la valeur initiale de la résistance mesurée au potentiel à l'abandon) avec le potentiel de polarisation.

Tableau III-4 : Valeurs de la variation de la résistance de transfert de charge avec le potentiel de polarisation de PbO₂ chimique et électrochimique.

Potentiel de polarisation (mV)	augmentation de la résistance de transfert de charge (%) PbO ₂ chimique	augmentation de la résistance de transfert de charge (%) PbO ₂ électrochimique
900	41.2	9.25
800	135.6	20.5

Les données montrent clairement l'effet remarquable de la polarisation cathodique sur l'activité et les propriétés électriques des deux échantillons.

En effet bien que les particules de PbO₂ chimique soient plus petites et présentent un caractère plus amorphe, c'est-à-dire une teneur en eau de structure élevée, comparées aux PbO₂ électrochimique mais pendant la décharge, elles conduisent à une faible conductivité électrique et une plus faible capacité. Ceci est en désaccord avec les données publiées dans les travaux précédents [122]. Dans ce travail, nous avons montré que le mécanisme de réduction de PbO₂ pouvait être exprimé comme un double processus d'injection d'électron et de proton selon l'équation suivante:



Où $\langle \rangle$ et $\langle \text{H} \rangle$ désignent respectivement les sites libres et occupés par l'hydrogène.

Nous avons également démontré une bonne corrélation entre la capacité de la matière active et le contenu en eau de structure. Lors du chauffage du dioxyde de plomb, le départ de l'eau affecte non seulement la capacité de la masse active mais aussi ses propriétés électriques. Ceci conduit à une perte de capacité et à une diminution des valeurs de D_{H^+} (coefficient de diffusion du proton).

A partir de ces résultats, on peut suggérer que la voie électrochimique basée sur un processus de longue durée produit une masse active positive avec une microstructure cristal-gel et une répartition homogène et ordonnée des groupes hydroxyle et/ou des molécules d'eau. Ces derniers facilitent la diffusion du proton lors de la décharge et de la recharge de la masse

active et favorisent ainsi l'augmentation de la capacité de PbO_2 lors du cyclage. Au contraire, la synthèse chimique basée sur un processus de courte durée conduit à une masse active avec une partie amorphe dans la microstructure cristalline et une distribution hétérogène et désordonnée des groupes hydroxyle et/ou des molécules d'eau. Évidemment, le PbO_2 chimique est moins actif que PbO_2 électrochimique. A notre connaissance, c'est le point clé qui pourrait expliquer la différence d'activité entre le bioxyde de plomb chimique et électrochimique.

III-3-4: Etude de l'effet de la taille des grains

III-3-4-1: Préparation de PbO_2 chimique et électrochimique

Pour préparer du bioxyde de plomb chimique et électrochimique à différentes granulométries nous avons suivi la même méthode que celle décrite précédemment en ajoutant un tensioactif à une concentration variant de 0 à 1.2 % à la solution de départ.

III-3-4-2: Caractérisations physico-chimiques

III-3-4-2-1: Analyse par diffraction des rayons-X

Les spectres de diffraction des rayons-X des différents bioxydes de plomb synthétisés à différentes concentrations en tensioactif sont représentés sur les figures III.12 et III.13 respectivement pour les variétés de PbO_2 chimique et électrochimique.

Tous les pics enregistrés ont été identifiés comme étant ceux du bioxyde de plomb $\beta\text{-PbO}_2$. Aucun changement n'a été observé dans l'allure des spectres, à part des différences dans les intensités et les largeurs des pics en comparant les deux poudres chimique et électrochimique. En effet, la variété chimique est caractérisée par des raies larges et de faible intensité. Alors que la variété électrochimique présente des pics intenses et moins large par rapport à ceux de la variété chimique. Ceci montre encore le caractère cristallin de la variété électrochimique et le caractère plus amorphe de la phase chimique.

Nous avons sélectionné la raie caractéristique de la phase $\beta\text{-PbO}_2$ située à $2\theta = 25,37^\circ$ et qui correspond à la distance réticulaire $d = 3,5 \text{ \AA}$. La taille moyenne des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) selon la direction [011] en adoptant la méthode de Sherrer.

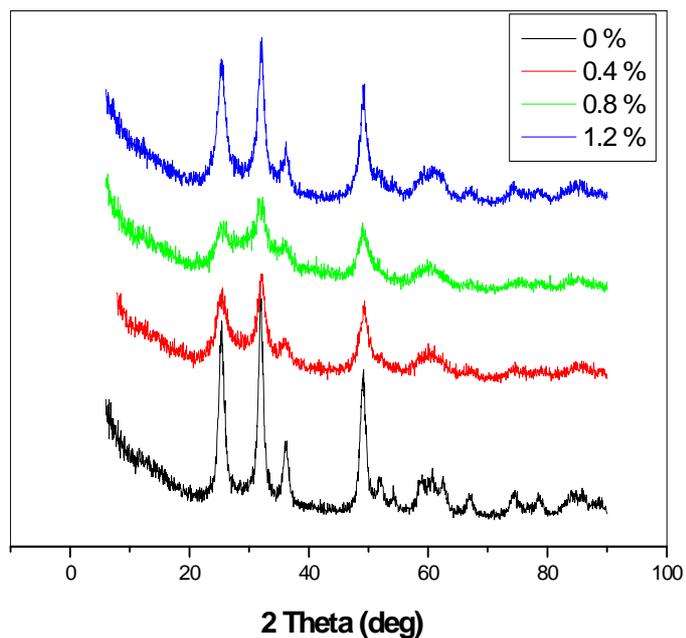


Figure III.12: Spectres de diffraction R-X de PbO_2 chimique formé à différentes concentrations de tensioactif.

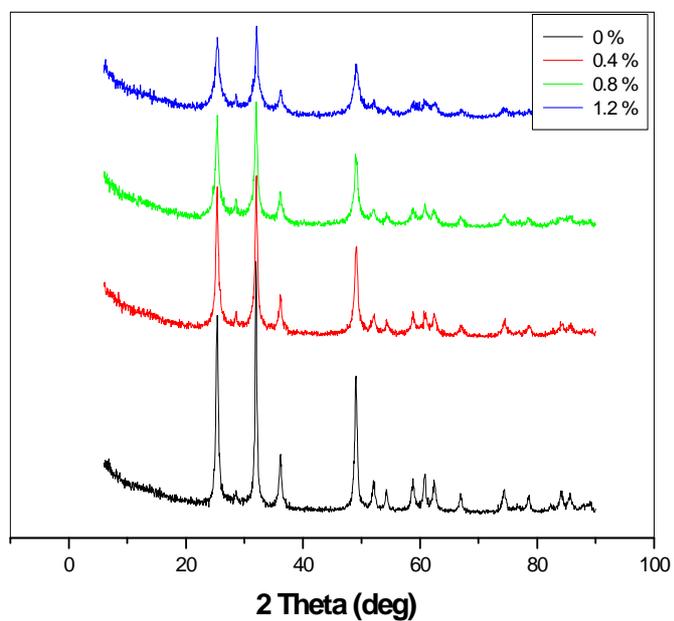


Figure III.13 : Spectres de diffraction R-X de PbO_2 électrochimique formé à différentes concentrations du tensioactif.

Dans le tableau III-5 sont rassemblées les valeurs de la taille des cristallites. A partir de ces données on constate que l'ajout du tensioactif dans la solution a un effet remarquable sur la granulométrie de PbO_2 . Néanmoins, des cristallites de faible granulométrie sont obtenues dans le cas de la variété chimique.

Tableau III-5 : Variation de la taille des grains de β PbO_2 formés à différentes concentrations de tensioactif.

Concentration en tensioactif (%)	0	0.4	0.8	1.2
D PbO_2 chimique (nm)	9	5	4	8
D PbO_2 électrochimique (nm)	17	14	13	10

III-3-4-2-2: Analyse thermogravimétrique

Les figures (III-13) et (III-14) représentent la superposition des courbes ATG des bioxydes de plomb préparés respectivement par voie chimique et électrochimique.

D'après ces courbes ATG on montre que PbO_2 présente trois zones de températures distinctes
-Entre 25 et 75 °C on enregistre une diminution de poids qui correspond à l'évaporation d'eau faiblement liée.

-Entre 75 et 240 °C on enregistre une diminution de poids qui correspond au départ de l'eau de structure.

-Entre 240 et 450 °C on enregistre une diminution de poids plus importante que la première et qui correspond à des pertes d'oxygène donnant l'apparition successive d'oxydes intermédiaires.

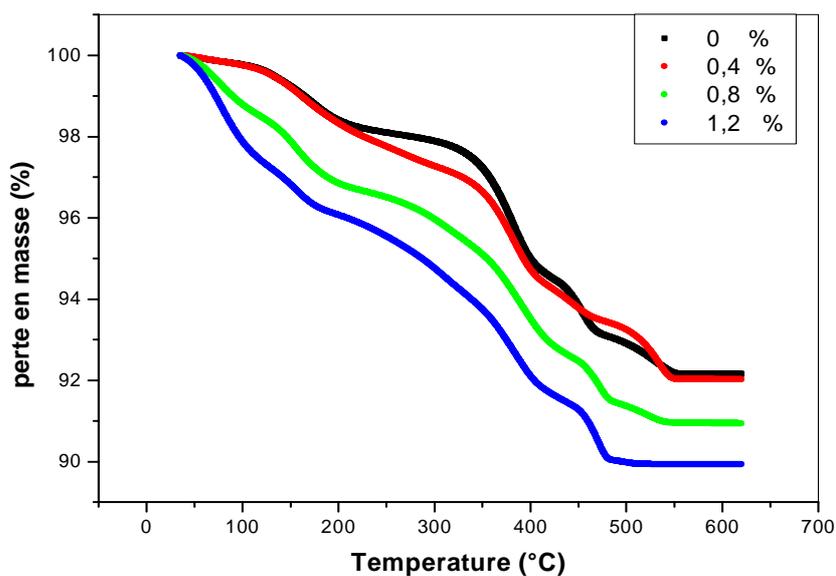


Figure III-14: Courbes TG de PbO₂ chimique .

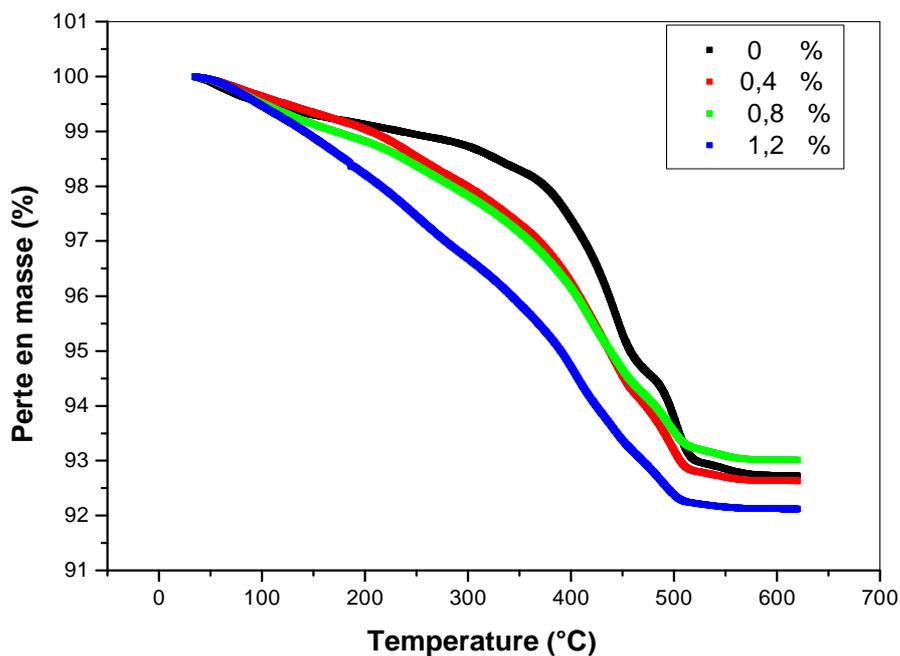


Figure III-15: Courbes TG de PbO₂ électrochimique.

Les figures (III-16) et (III-17) représentent la variation de la taille des grains en fonction de la teneur en eau totale de la partie gel du bioxyde de plomb.

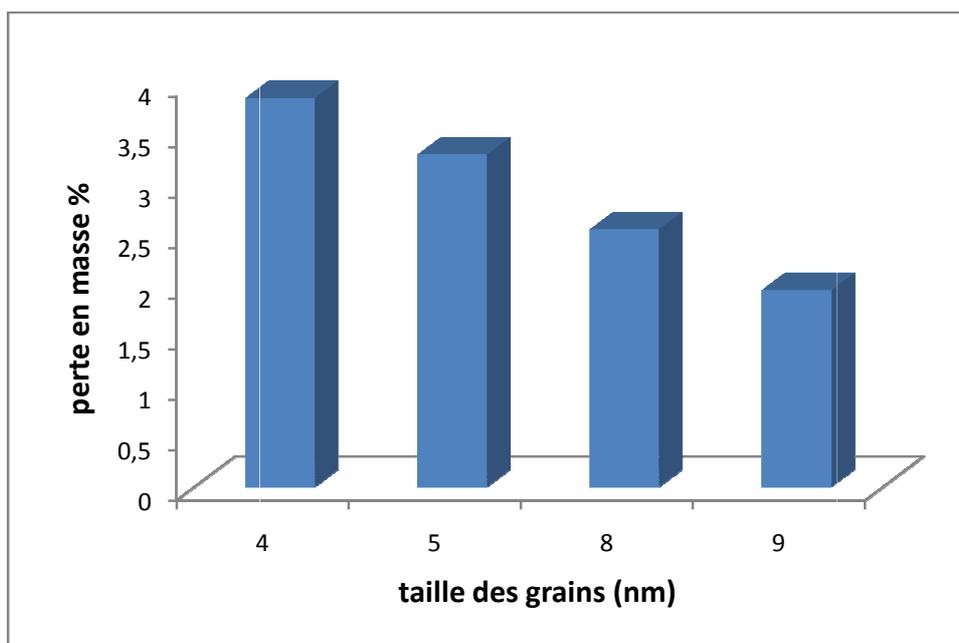


Figure III-16 : Variation de la taille des grains de PbO₂ chimique en fonction de la teneur en eau totale.

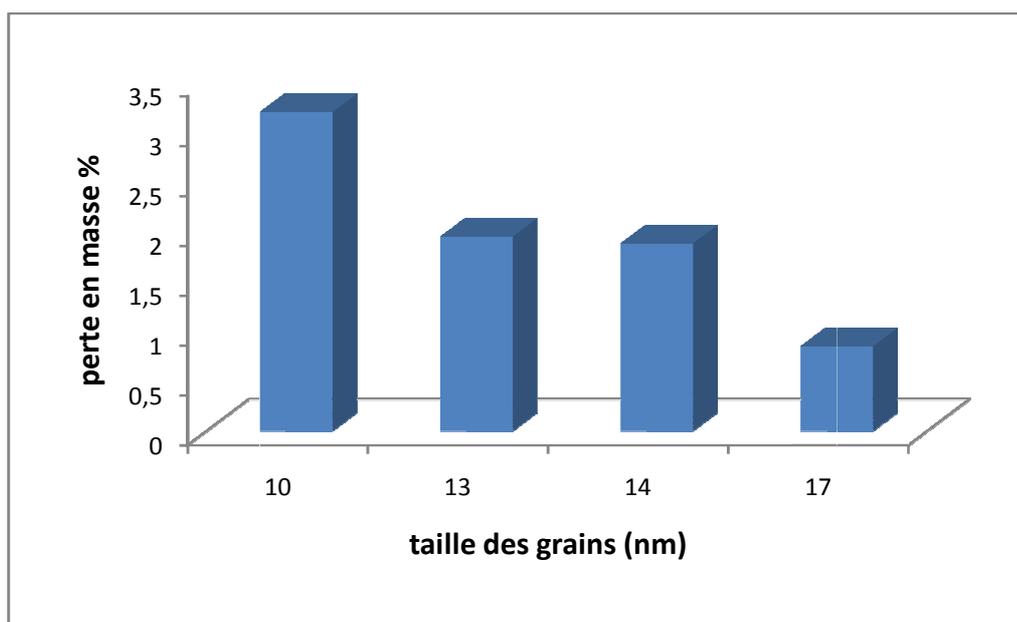


Figure III-17 : Variation de la taille des grains de PbO₂ électrochimique en fonction de la teneur en eau totale.

D'après ces courbes on constate que la teneur en eau est inversement proportionnelle à la taille des grains pour les deux variétés de bioxyde de plomb chimique et électrochimique. Il est clair que le bioxyde de plomb qui ont une cristallinité faible (10 nm pour la variété électrochimique et 4 nm pour la variété chimique) présentent des teneurs en eau plus élevées

(3.42 % et 3.84 % respectivement). En conséquence, ils sont plus amorphes que les autres échantillons.

III-3-4-2-3: Analyse par microscopie électronique à balayage

Les figures (III-18) et (III-19) représentent les images MEB des poudres de bioxyde de plomb chimique et électrochimique.

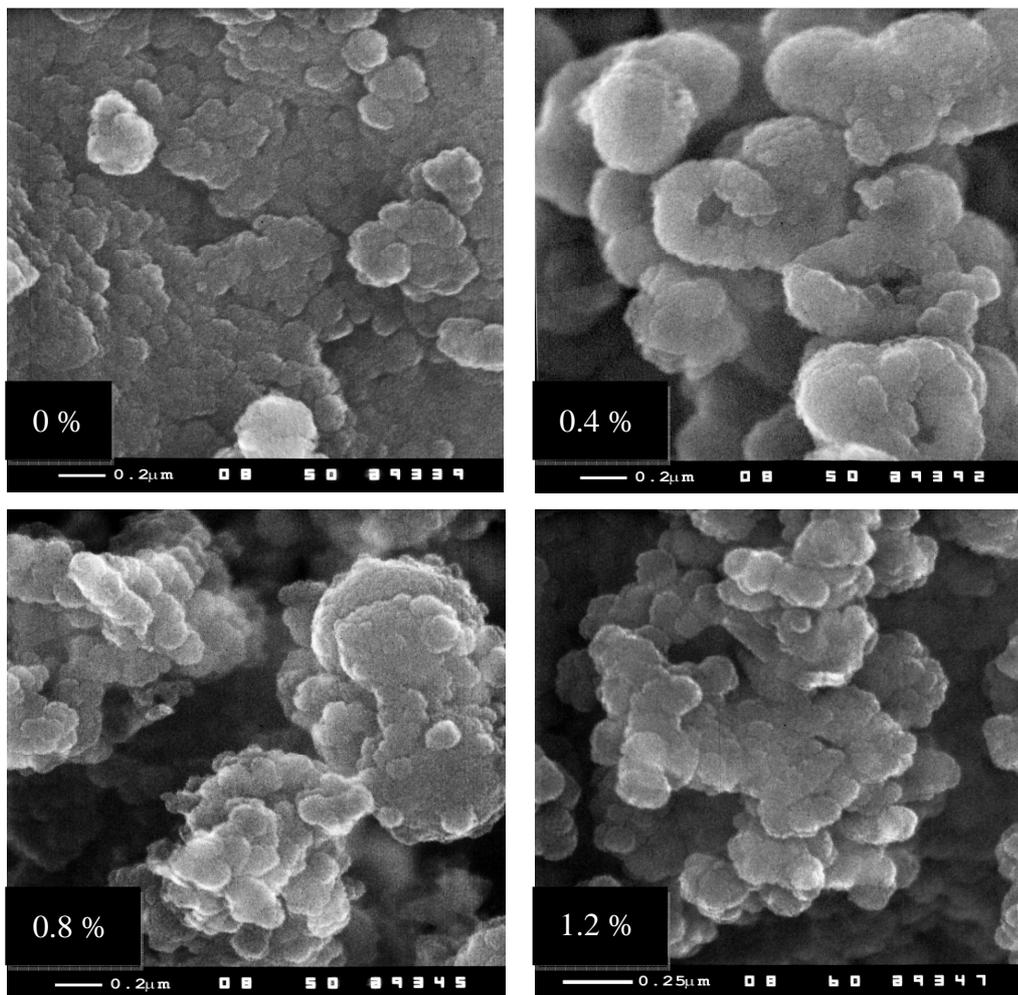


Figure III-18 : Images microscopiques des particules de PbO₂ chimique.

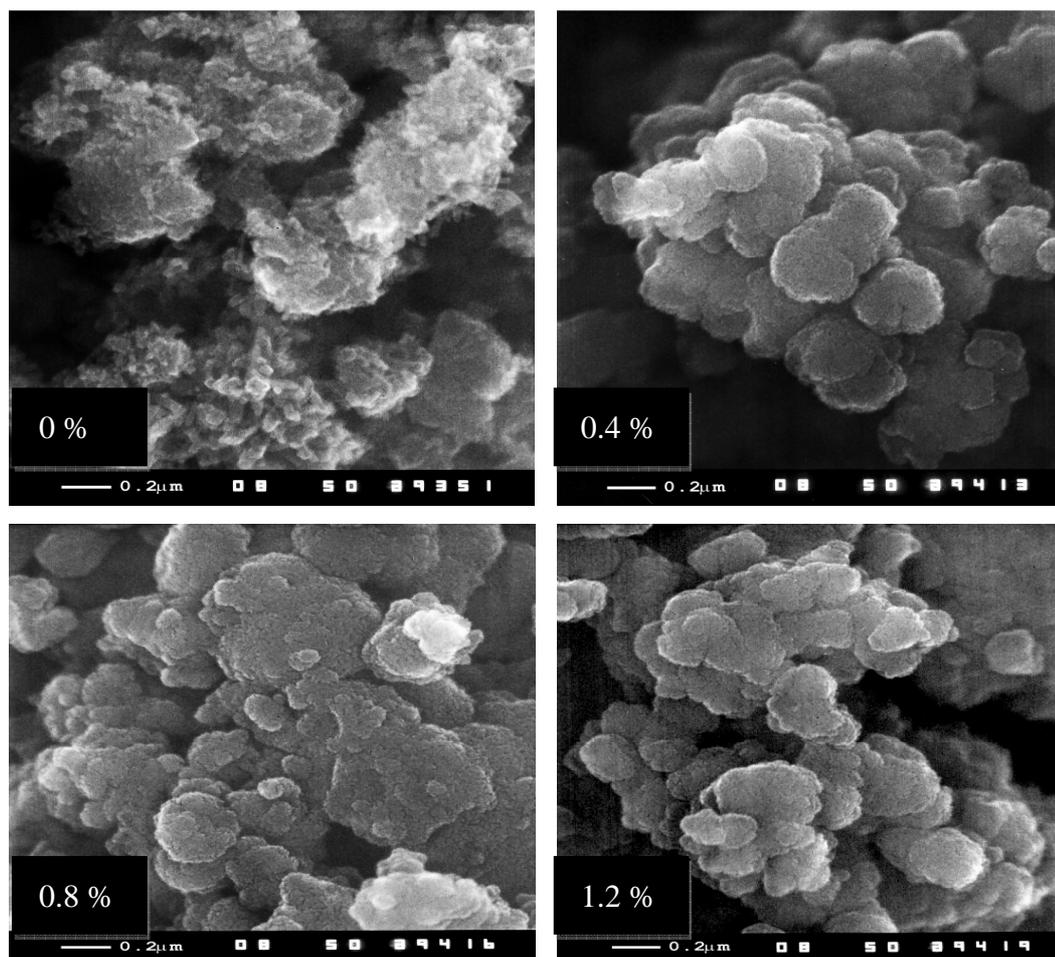


Figure III-19 : Images microscopiques des particules de PbO_2 électrochimique.

Les images montrent pour les deux variétés chimique et électrochimique que les poudres sont formées de cristaux de PbO_2 nanométriques regroupés entre eux et formant des agglomérats, qui à leur tour forment des agrégats. La forme et la taille des particules de PbO_2 changent d'un échantillon à un autre dépendants des conditions et de la méthode de préparation. Des petits cristaux de PbO_2 interconnectés entre eux en agglomérats avec des nanoparticules sont facilement visibles pour les échantillons préparés par voie chimique (voir figure III-17), alors que les poudres obtenues par voie électrochimique montrent des particules individuelles larges et clairement apparentes (voir figure III-18). Aussi d'après la morphologie de ces poudres on peut dire que le mécanisme de formation de PbO_2 passe par une phase de précipitation de PbO_2 par action de H_2O sur Pb^{+4} .

III-3-4-3: Caractérisations électrochimiques

III-3-4-3-1: Etude galvanostatique

Pour étudier l'effet de la taille des grains sur la capacité de décharge de PbO_2 , nous avons tracé des courbes de variation de potentiel en fonction de la capacité de décharge.

Les figures (III-20) et (III-21) représentent les courbes de la variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de PbO_2 formé par voies chimique et électrochimique.

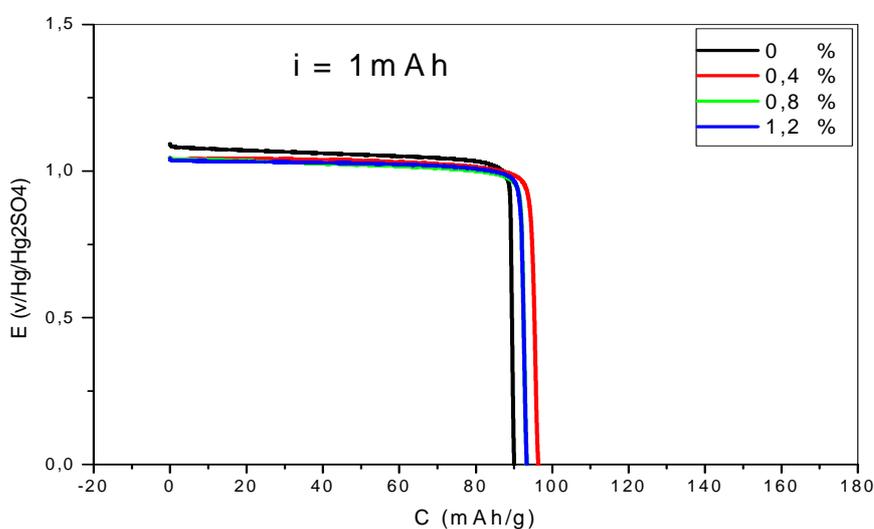


Figure III.20 : Courbes de décharge intentiostatique de PbO_2 chimique.

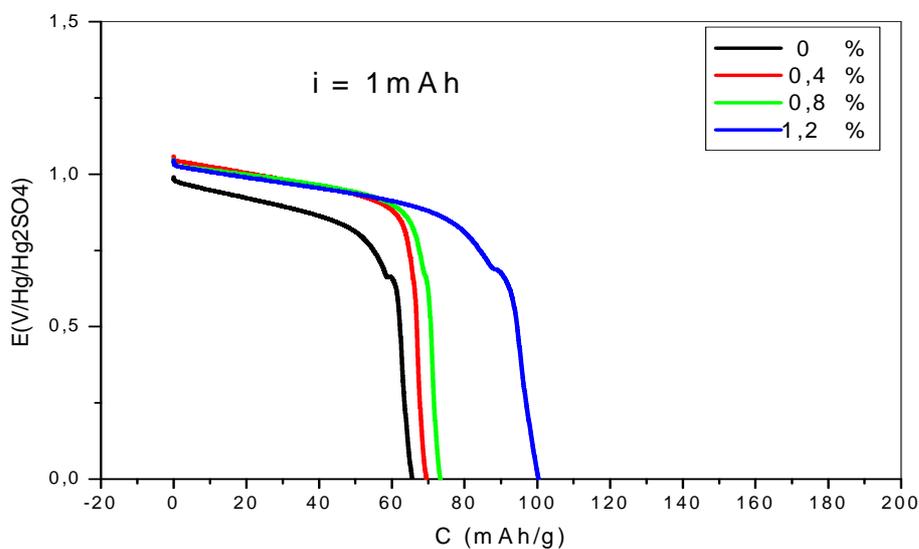


Figure III.21: Courbes de décharge intentiostatique de PbO_2 électrochimique.

On constate que la variété chimique présente un potentiel à l'abandon légèrement supérieur à celui de la variété électrochimique. On remarque aussi que malgré que la variété chimique est constituée de petits cristaux avec une teneur en eau élevée et par conséquent un caractère amorphe, c'est la variété électrochimique qui donne une capacité de décharge plus grande.

Les figures III.22 et III.23 montrent l'effet de la taille des grains et la quantité d'eau présente dans le bioxyde de plomb sur la capacité de décharge de PbO_2 . D'après ces figures, On constate pour le bioxyde de plomb préparé par voie électrochimique que la teneur en eau augmente avec la diminution de la taille des grains et par conséquent la capacité de décharge augmente aussi. Par contre elle reste constante et indépendante de la taille des grains et de la teneur en eau pour la variété chimique. A titre comparatif et pour la même taille des grains (10 nm) pour les deux échantillons la variété électrochimique fournit une capacité de décharge de 100 mAh.g^{-1} , alors que la variété chimique donne une capacité de 80 mAh.g^{-1} seulement. En conséquence, il est clair évident que la méthode électrochimique permet d'obtenir une matière positive plus active.

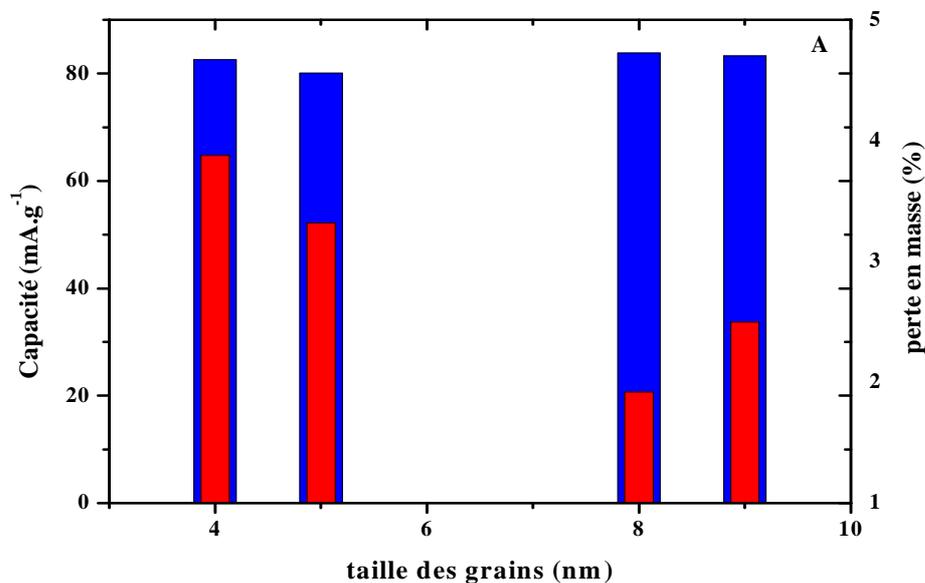


Figure III.22: Variation de la capacité de décharge et eau totale de PbO_2 chimique en fonction de taille des grains.

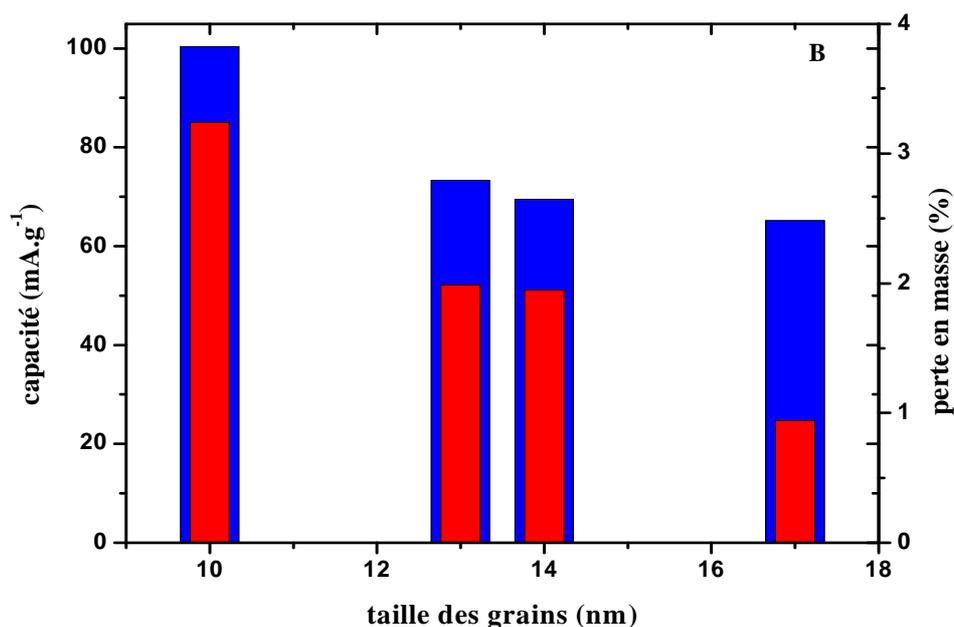


Figure III.23 : Variation de la capacité de décharge et eau totale de PbO₂ électrochimique en fonction de taille des grains.

III-3-4-3-2: Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique du bioxyde de plomb chimique et électrochimique a été menée dans un système à trois électrodes dans une solution acide sulfurique H₂SO₄ d=1.28. Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les différents bioxydes de plomb chimique et électrochimique dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz.

Les diagrammes de Niquist enregistrés au potentiel à l'abandon pour les différents échantillons préparés par voies chimique et électrochimique sont représentés respectivement sur les figures III.24 et III.25.

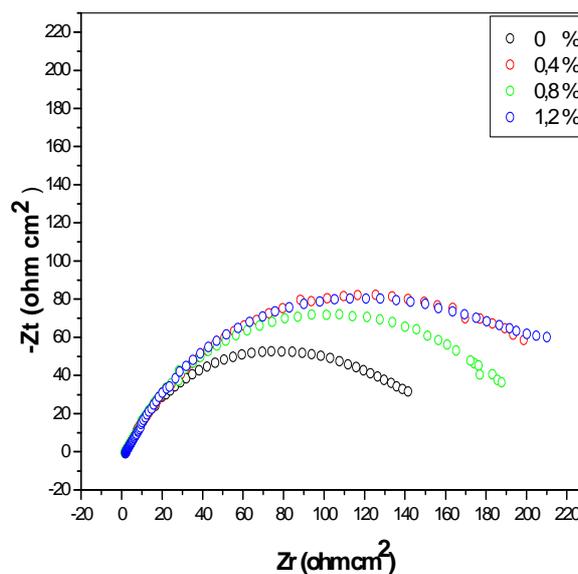
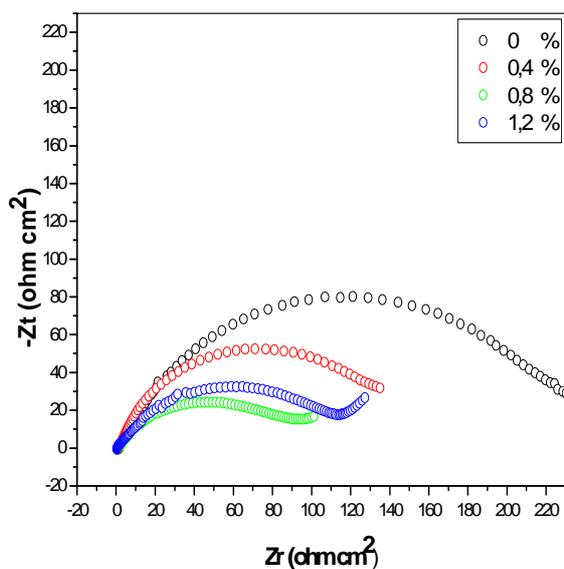


Figure III.24: Représentation de Nyquist des spectres d'impédances de PbO₂ chimique.

Figure III.25: Représentation de Nyquist de spectre d'impédances de PbO₂ électrochimique.

Dans le tableau III-6 on reporte les valeurs de la résistance de transfert de charge déduites à partir des diagrammes d'impédance précédents.

Tableau III-6 : Valeurs de la résistance de transfert de charge déterminées pour PbO₂ préparé par voies chimique et électrochimique.

	R_{tc} ($\Omega.cm^2$) PbO ₂ chimique	R_{tc} ($\Omega.cm^2$) PbO ₂ électrochimique
0%	155	234
0.4%	239	140
0.8 %	214	93
1.2 %	235	121

Les données du tableau montrent que la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la taille des grains dans le cas de l'échantillon préparé par la méthode électrochimique. En effet, plus la particule de PbO_2 est petite plus elle est amorphe et donc plus la résistance de transfert de charge est petite. Pour les échantillons préparés par voie chimique, il semblerait que la résistance de transfert de charge est indépendante de la taille des grains malgré que les grains de PbO_2 préparés par voie chimique sont plus petit et donc plus amorphe que ceux synthétisés par la méthode électrochimique. Comme nous l'avons mentionné précédemment, ceci ne peut être expliqué que par la manière dont est répartie l'eau de structure dans les grains du bioxyde de plomb.

CHAPITRE IV

*Application de PbO₂ comme
matériau pour la dégradation du phénol*

IV : Application du bioxyde de plomb comme matériau pour la dégradation du phénol

Pour étudier la réactivité des bioxydes de plomb préparés par voies chimique et électrochimique vis-à-vis de la réaction de dégradation du phénol en milieu aqueux, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique et l'électrolyse à courant constant comme techniques d'investigation.

IV-1: Etude par voltamétrie cyclique

L'oxydation du phénol par voltamétrie cyclique a été étudiée dans un mélange contenant du phénol à une concentration de 20 mM et de l'acide perchlorique 0.08 M dans l'acétonitrile. Nous avons utilisé un montage à trois électrodes comme le montre la figure VI-1. L'électrode de travail est composée d'une poudre de PbO_2 entassée dans un crayon de charbon. L'électrode auxiliaire est un fil de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

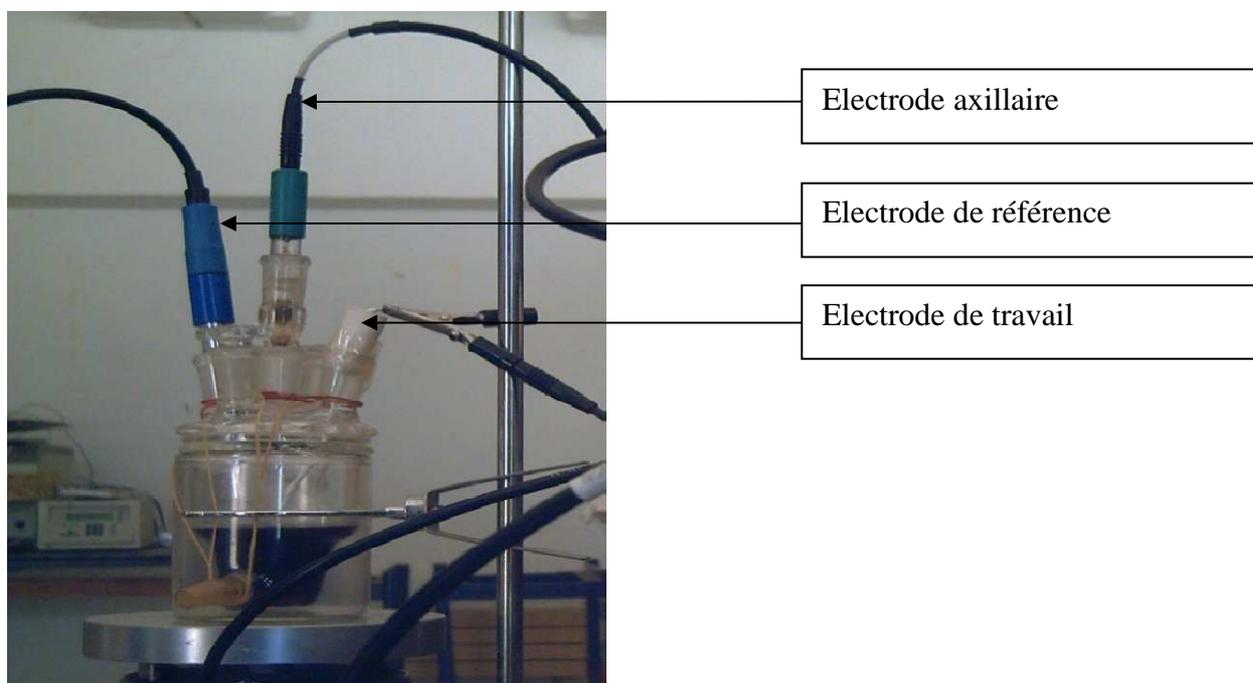


Figure IV.1 : Cellule électrochimique

Les courbes courant-potentielle ont été enregistrées dans une plage de potentiel allant de 0.4 à 1.6 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s à température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés respectivement sur les figures (VI-2, VI-3)

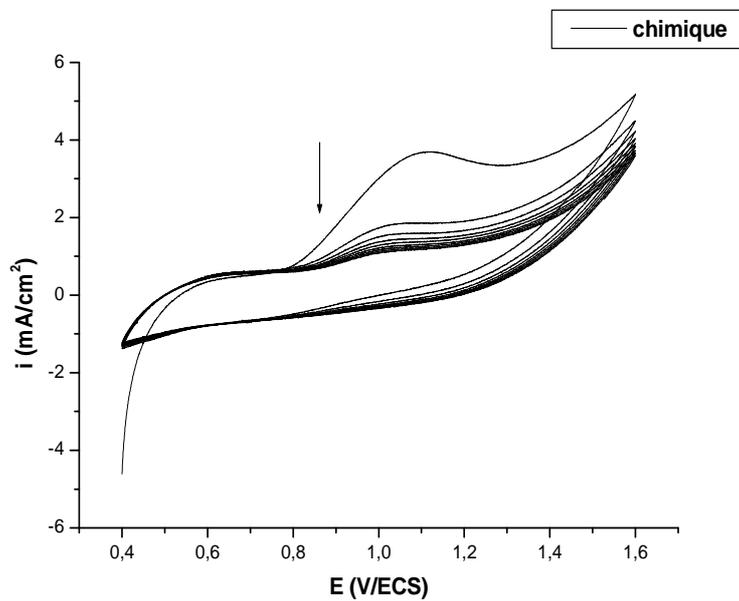


Figure IV-2 : voltamogramme cyclique de l'oxydation du phénol (20Mm) dans une solution $HClO_4$ (0.08M) sur PbO_2 chimique.

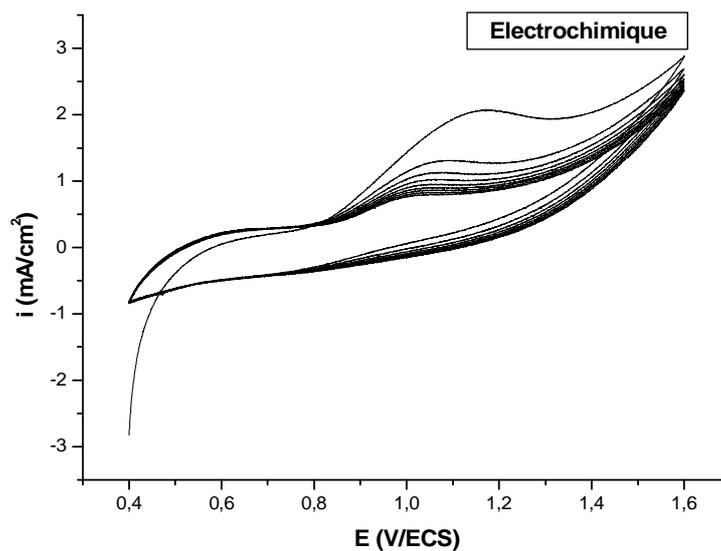


Figure IV-3 : voltamogramme cyclique de l'oxydation du phénol (20Mm) dans une solution $HClO_4$ (0.08M) sur PbO_2 électrochimique.

On remarque que le pic d'oxydation du phénol apparaît au voisinage de 1.16V pour les deux variétés du bioxyde de plomb. On note par contre une différence dans la valeur de la densité de courant anodique. Elle est de 3.60 mA/cm^2 pour la variété chimique et 2.07 mA/cm^2 seulement pour la phase électrochimique.

La figure VI-4 représente les valeurs des densités de courant anodiques en fonction du nombre de cycles pour les deux électrodes de PbO_2 .

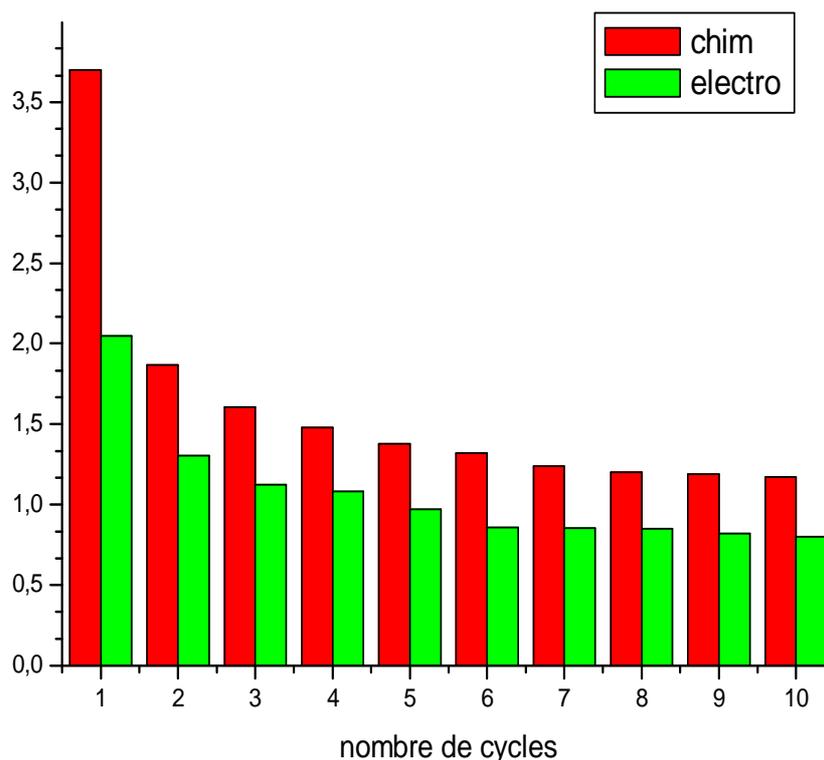


Figure IV-4 : Evolution de la densité de courant anodique en fonction du nombre de cycles.

On remarque que la courbe de dégradation du phénol suit la même allure pour les deux variétés. Une diminution de la densité de courant au cours des cycles est enregistrée qui ne peut être expliquée que par la décomposition du phénol en produits intermédiaires et donc un appauvrissement de la solution en cette espèce. Néanmoins, il semblerait que le phénol se dégrade plus facilement sur les particules chimiques que sur celles électrochimiques. Cette différence est due d'une part à la taille des grains car la phase chimique est composée de petits cristallites de 5 nm et donc une surface spécifique plus développée ce qui favorise l'adsorption du phénol, d'autre part cette même phase est riche en groupements hydroxyles

car elle contient plus d'eau de structure ce qui facilite aussi la réaction de dégradation du phénol.

IV-2: Etude électrolyse à courant constant

Le processus de dégradation du phénol a été également suivi par la technique UV-Visible en effectuant une électrolyse à courant constant (0.2mA) et à température ambiante. Différents échantillons ont été prélevés au cours de l'électrolyse puis analysés par spectroscopie UV-Visible. Les spectres UV-Visible ont été enregistrés dans l'acétonitrile à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV 1800 relié à un micro-ordinateur doté d'un logiciel type UV Prob 2.42.

Les spectres obtenus sont illustrés par les figures IV-5, IV-6, IV-7 et IV-8 respectivement après 3, 7, 10 et 13 heures d'électrolyse.

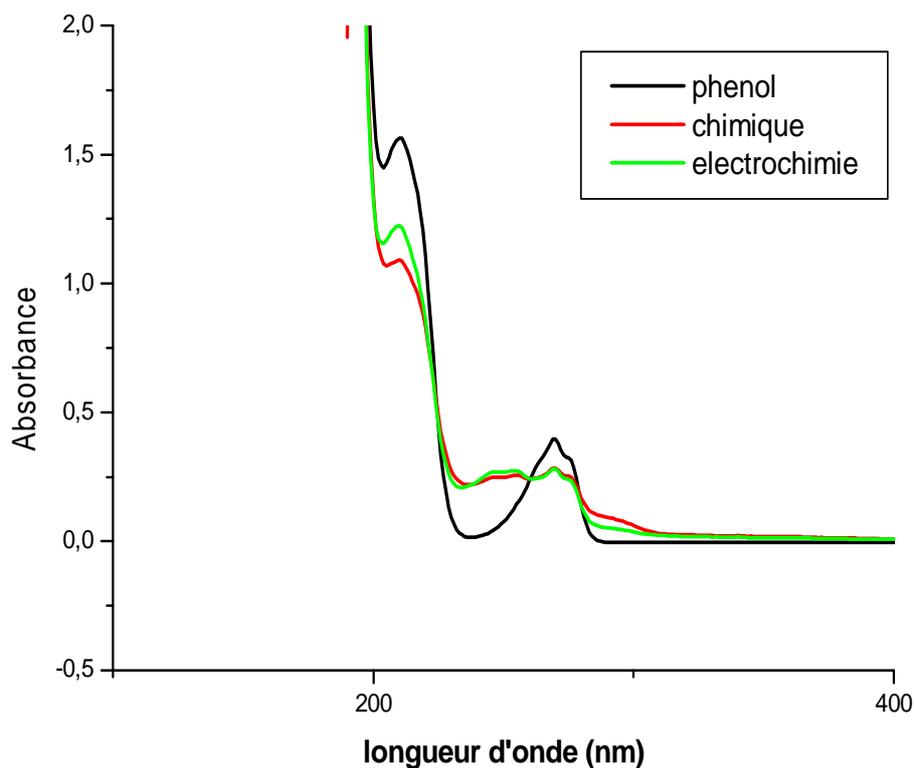


Figure IV-5 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 3 h d'électrolyse.

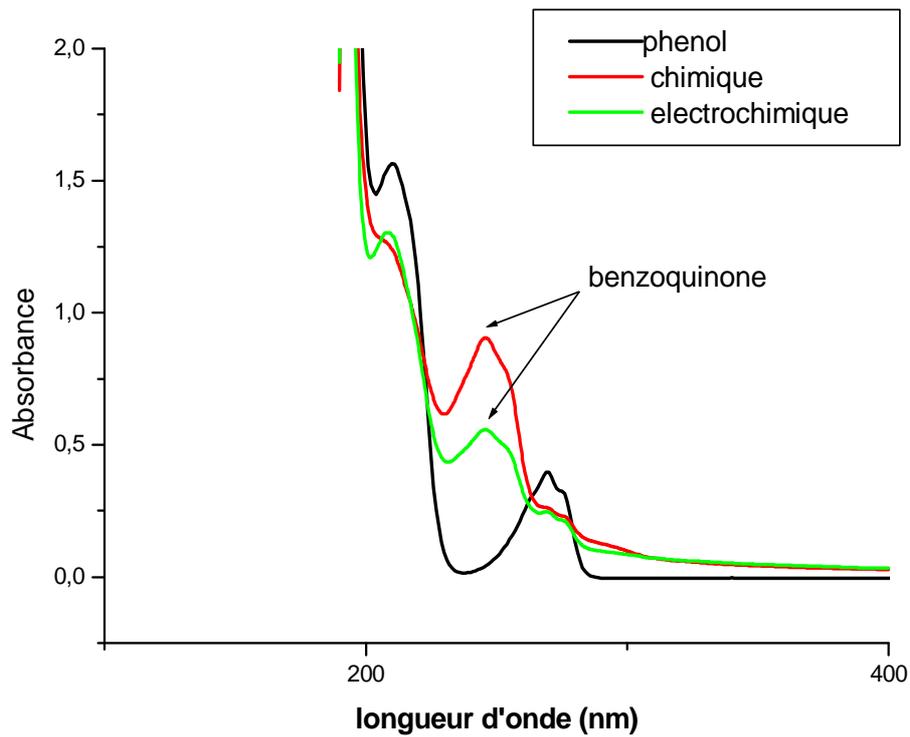


Figure IV-6 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 7 h d'électrolyse.

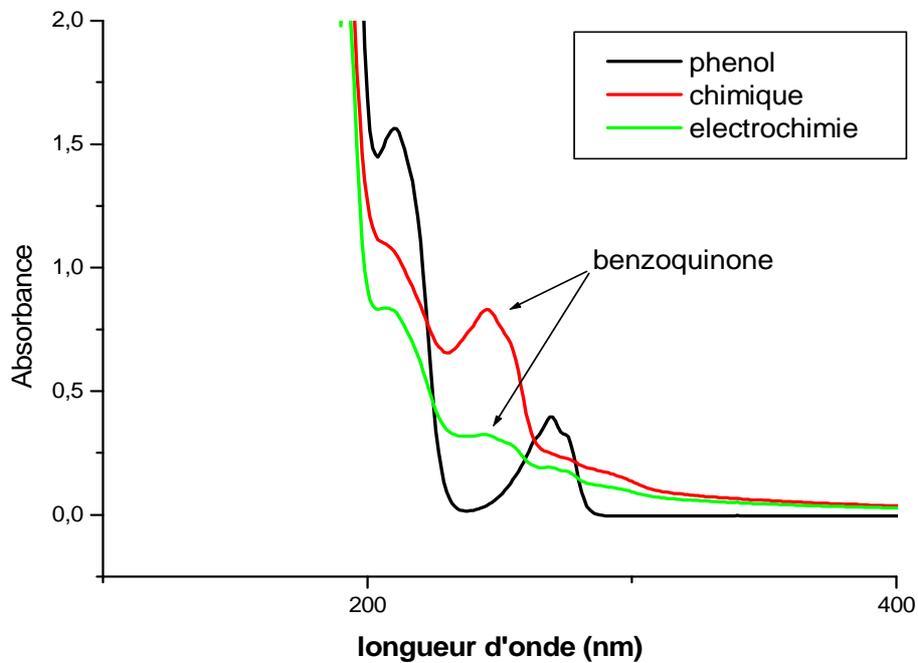


Figure IV-7 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 10 h d'électrolyse.

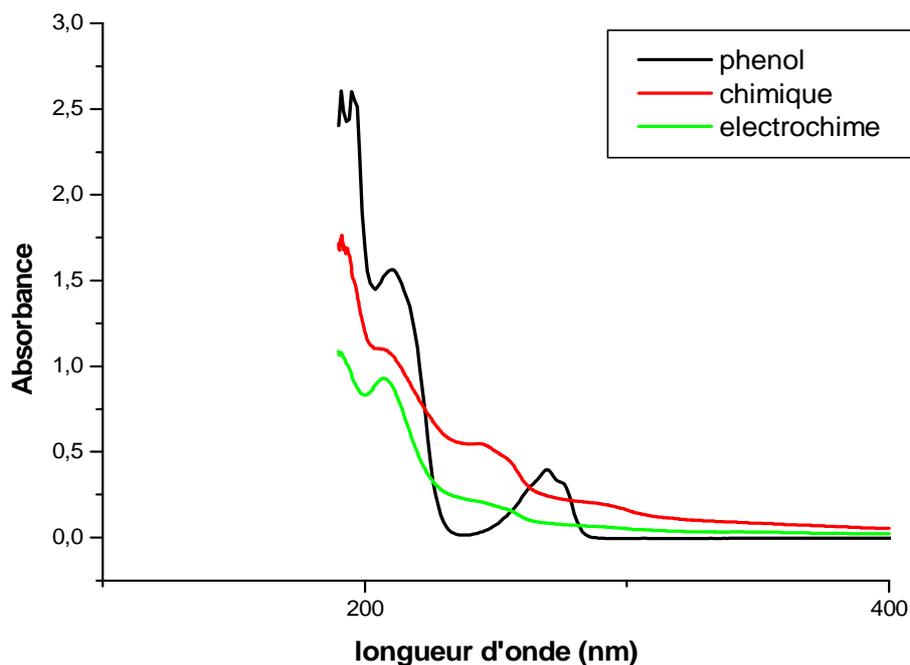


Figure IV-8 : spectres d'absorption UV-Visible du phénol après 13 h d'électrolyse.

L'examen des spectres montre que le phénol a une bande d'adsorption caractéristique située à 270 nm. Au cours de l'électrolyse on remarque une décomposition progressive du phénol en produits intermédiaires. A titre d'exemple et parmi ces produits on note la benzoquinone qui adsorbe à une longueur d'onde de 250 nm. A partir de ces spectres on trace sur la figure IV-9 l'évolution du taux de phénol dégradé au cours de l'électrolyse en mesurant l'intensité du pic qui correspond à la longueur d'onde caractéristique du phénol. La courbe de dégradation du phénol suit la même allure pour les deux variétés. On observe une augmentation de la teneur en phénol dégradé avec le temps d'électrolyse pour les deux variétés de PbO_2 . Néanmoins, cette augmentation est plus prononcée dans le cas de la variété électrochimique. Ce résultat est contradictoire avec celui obtenu par voltamétrie cyclique.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, dans la phase électrochimique l'eau de structure constituant la partie gel de PbO_2 est dispersée d'une manière ordonnée et donc le phénol diffuse et a plus de sites réactifs par rapport à la phase chimique qui elle est caractérisée par une répartition de l'eau d'une manière aléatoire à la surface des particules de PbO_2 . La granulométrie et la répartition des groupements OH dans PbO_2 sont deux paramètres déterminants pour l'activité électrochimique de PbO_2 en termes de capacité et de dégradation des effluents organiques.

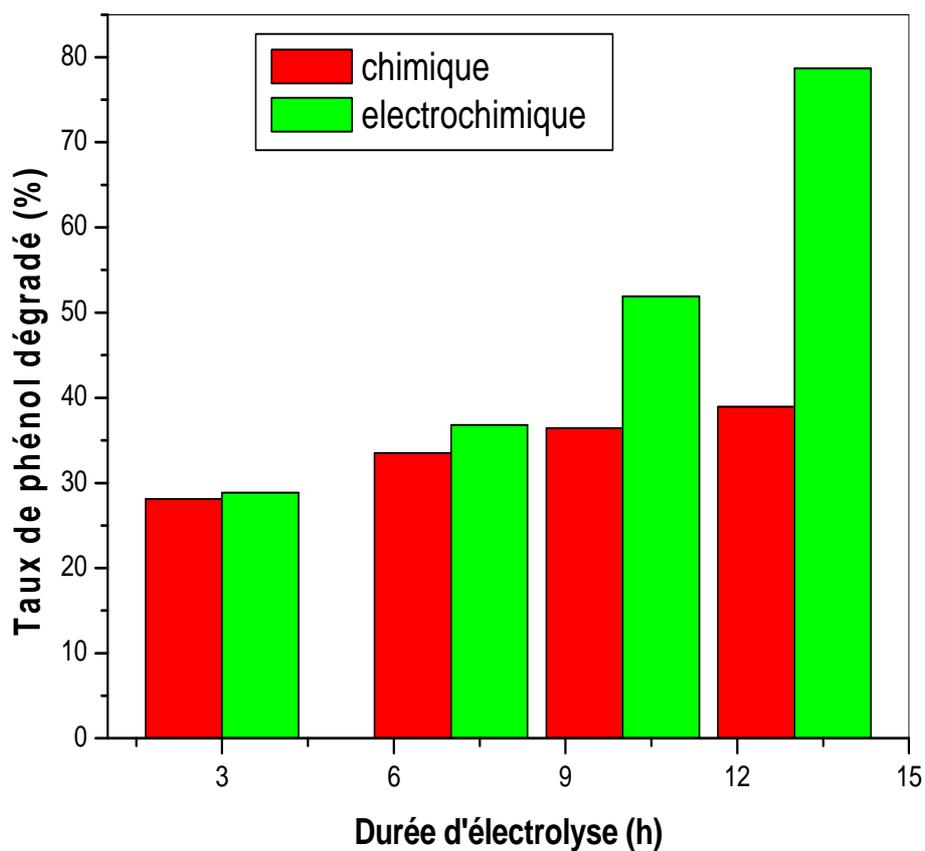


Figure IV-9 : Evolution du taux du phénol dégradé avec la durée d'électrolyse.

CONCLUSION

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude des comportements électrochimique du bioxyde de plomb préparé par voies chimique et électrochimique en milieu sulfurique ainsi que son application dans le domaine de traitement des effluents. Dans le cadre de cette thèse, on a choisi le phénol comme molécule test et on suivi sa dégradation par oxydation anodique sur poudres de PbO_2 .

La diffraction R-X de PbO_2 synthétisé par voie chimique et électrochimique montre clairement que l'échantillon préparé par voie chimique est plus amorphe avec une taille de cristallites plus petite.

L'analyse thermique a montré que la déshydratation de $\beta\text{-PbO}_2$ se fait entre 25 et 300 °C et que l'échantillon préparé par voie chimique présente des valeurs de perte de poids largement élevées par rapport à celles obtenues pour l'échantillon préparé par voie électrochimique.

La microscopie électronique à balayage a montré pour les deux échantillons que le mécanisme de formation de PbO_2 passe par une phase de précipitation de PbO_2 par action de H_2O sur Pb^{4+} . Dans le cas de la variété chimique, des petites particules de PbO_2 interconnectées entre elles sont nettement visibles alors que la variété électrochimique est composée de particules plus prononcées.

L'activité du dioxyde de plomb dans l'acide sulfurique ne dépend pas seulement de la quantité d'eau de structure mais aussi de la façon dont ces espèces d'hydrogène sont réparties dans la partie amorphe de PbO_2 .

La mesure de la capacité que ce soit en mode galvanostatique ou en cyclage a montré que la variété électrochimique est plus active car l'eau de structure est répartie au sein des grains de PbO_2 d'une manière homogène et ordonnée ce qui facilite la diffusion du proton. En revanche, la répartition hétérogène et aléatoire de cette eau dans la structure de PbO_2 chimique limite la diffusion du proton et la capacité de la masse positive. C'est le point clé qui pourrait expliquer la différence dans l'activité électrochimique qui existe entre les deux variétés.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Kurzweil, *J. Power Sources*, 195-10 (2010), 4424-4434.
- [2] G. Dillenseger, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries
- [3] N.E. Bagshaw, *Journal of Power Sources*, 53 (1995) 25-30.
- [4] R.D. Prengaman, *Journal of Power Sources*, 78 (1999)123-129.
- [5] M. Perrin, Thèse de doctorat (2001), Université de Nancy 1 - France
- [6] M.J. Weighall, *Journal of Power Sources*, 53 (1995) 273- 282
- [7] P. Rüetschi, *J. Power Sources*, 127 (2004) 33-44.
- [8] R. K. Bullock, *J. Power Sources*, 35 (1991) 197-223.
- [9] R. C. Weast et M. J. Astle, "Handbook of chemistry and physics 61st edition", 1980-1981
- [10] S. Atlung et T. Jacobsen, *J. Power Sources*, 66 (1997) 147-150.
- [11] E. Bashtavelova et A. Winsel, *J. Power Sources*, 67 (1997) 93-103.
- [12] H. Höpfinger et A. Winsel, *J. Power Sources*, 55 (1995) 143-152.
- [13] S. Zhang et D. Edwards *J. Power Sources*,172 (2007) 957-961.
- [14] S. Atlung et T. Jacobsen, *J. Power Sources*, 66 (1997) 147-150.
- [15] E. Bashtavelova et A. Winsel, *J. Power Sources*,67 (1997) 93-103.
- [16] H. Höpfinger et A. Winsel, *J. Power Sources*, 55 (1995) 143-152.
- [17] S. Zhang et D. Edwards, *J. Power Sources*, 172 (2007) 957-961.
- [18] E. Gyenge, J. Jung, S. Splinter et A. Snaper, *J. Appl. Electrochem*,32 (2002) 287-295.
- [19] A. Delmastro et M. Maja, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1984) 2756 - 2760.
- [20] J. J. Lander, *J.Electrochem. Soc*, 103 (1956) 1-8.
- [21] J. Schiffer, D. U. Sauer, H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager, et R. Kaiser, *J. Power Sources*, vol. 168.
- [22] *Hand Book of Inorganic Chemicals* Pradyot Patnaik, Ph.D ISBN 0-07-049439-8.
- [23] *Hand Book of Chemistry and physics* Ed. 62 et 63 (1982).
- [24] P.Garnier, G.Calvarin et D.Weigel Extrait du journal de chimie physique, 11 (1972)1711.
- [25] L.Seigneurin et J.brenet, *C.R. Acad. Sci*, 246 (1958) 1187.
- [26] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA (1968) 254.
- [27] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [28]. W. Mindt, *J. Electrochem . Soc .*, 116 (1969) 1076.
- [29]. F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 (1962) 1563.

- [30] U.B. Thomas, J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42.
- [31] Hand Book of Chemistry and physics Ed,62 et 63 (1982) New York.
- [32] D.A.J. Rand , P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, Valve-Regulated Lead–Acid
- [33] P. D’antonio, A. Santoro, Acta Cryst., B 36, (1980)
- [34] R.J. Hill, Mat. Res. Bull., 17 (1982) 769.
- [35] A. Santoro, P. D’antonio, S.M. Colder, J. Electrochem. Soc., 13 (1983) 1451.
- [36] Th. Katz, Ann. Chimie, 5 (1950) 5.
- [37] A. I. Zaslavskii, Yu. D.Kondrashov and S. S. Talkachev, Rappor. Akad. Nauk S.R., 75 (1950) 559.
- [38] E. Weiss, “Luminescence of Pb²⁺ ions,” Phys. Star. Sol., 143 (1987) 131-133.
- [39] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 8.
- [40] D. Pavlov, G. Papazov, J. Electrochem. Soc., 127 (1980)2104.
- [41] J.R. Pierson, Electrochem. Technol., 5 (1967) 323.
- [42] L. Zerroual, J. Guiton, Surf. And Coatings tech., 31 (1987) 253.
- [43] V. Arkel, R. Ferrar, Cristallographie des Métaux, Tome III, (1978).
- [44] M. Dimitrov, D. Pavlov, J. Power Sources, 93 (2001) 234.
- [45] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, J. Power Sources, 141 (2005) 316.
- [46] D. Pavlov, L. Bogdanova, J. Electrochem. Soc, 131 (1984) 1468.
- [47] H. Bode, lead-acid batteries, Wiley-Interscience, New York (1977).
- [48] T.L. Blair, J. Power Sources, 73 (1998) 47.
- [49] G.L. Corino, R.J. Hill, A.M. Jessel, D.A.J. Rand, J.A. Wunderlich, J. Power Sources, 16 (1985) 141.
- [50] J. Perkins, Mater. Sci. Eng. 28 (1977) 167.
- [51] J.C. Barnes, R.T. Mathieson, ed.D.H. Collins, Batteris 2 Pergamon, London (1965) 41.
- [52] D. Pavlov, G. Papazov, E. Pashtavelova, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 854.
- [53] L. Zerroual, F. Tedjar,J. Guiton, A. Mousser, J. Power Sources, 41 (1993) 231.
- [54] L. Zerroual, N. Chelali, F. Tedjar, J. Power Sources, 51 (1994) 425-431.
- [55] H. Ozgun, L.T. Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, J. Power Sources, 52 (1994)159.
- [56] D. Pavlov, G. Papazov, J. Applied. Electrochem., 6 (1976) 339.
- [57] H. Bode, E. Voss, Electrochem. Acta, 1 (1959) 318.
- [58] D. Pavlov, S. Ruevski and T. Rogachev, J. Power Sources, 46 (1993) 337-348.
- [59] R.H. Greenburg, F.B.Finnan, B.J. Agruss, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 47.

- [60] J. Armstrong, I. Dugdale, W.J. McCusker, *J. Power Sources*, 2 ed. D.H.Collins, Pergamon Press, Oxford (1968) 163.
- [61] A.C. Simon, D.H. Collins, ed., *Batteries 2*, Pergamon, London (1965) 63.
- [62] J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 10.
- [63] D. Pavlov, in : B.D. McNicol, D.A.J. Rand (Eds.), *Power Sources for Electric Vehicles*, Elsevier, Amsterdam, (1984) 269-293.
- [64] 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.
- [65] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Vallat-Joliveau, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, *J. Power Sources*, 72 (1998) 126–131.
- [66] D. Pavlov, *Essentials of lead-acid batteries*, SAEST, Karaikubi, 2006
- [67] A. Sahari, L. Zerroual, *J. Power Sources*, 32 (1990) 407.
- [68] J.S. Chen, L.F. Wang, *J. Power Sources*, 70 (1998) 269-275.
- [69] D. Pavlov, V. Iliev, *J. Power Sources*, 7 (1981/82) 153.
- [70] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov, E. Bashtavelova, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974).854.
- [71] E. Voss, J. Freundlich, D.H. Collins, ed., *Batteries 2*, Pergamon, London (1963) 73.
- [72] J. Morales, G. Petkova, M. Cruz et A. Caballero, "Nanostructured Lead Dioxide Thin Electrode", *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, 7(4), p. A75-A77.
- [73] G. Xi, Y. Peng, L. Xu, M. Zhang, W. Yu et Y. Qian, *Inorg. Chem. Comm.*7 (2004) 607-610.
- [74] A.Tvarusko, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 125.
- [75] S.M. Caulder, J.S. Murday., A.C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1515.
- [76] P.T. Mosely, J.L. Hutchison, C.J. Wright. A.M. Burke, R.I. Hill, V. S. Rainrey, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 829.
- [77] P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarri, *J. Solid Statechem.*, 52 (1984) 146.
- [78] R.J. Hill, A.M. Jessel, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1326.
- [79] D.Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevsk, *J. Power Sources*, 19 (1987)15.
- [80] A.C. Simon, S.M Caulder, J.T. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 461.
- [81] J. Yamashita, Y. Matsumaru, *J. App. Electrochem.*, 18 (1987) 1326.
- [82] D.Pavlov, I. Balcanov, T. Halachev, P. Rachev, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 3189.
- [83] D. Pavlov, *J. Power Sources*, 40 (1992) 169.
- [84] D.Pavlov.*J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 3189.

- [85] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 58 (1996) 225.
- [86] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 85 (2000) 56.
- [87] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 64 (1997) 57.
- [88] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, *J. Power Sources*, 158 (2006) 837-840.
- [89] P. Pohl, H. Rickert, *J. Power sources*, D.H.Collins, editor, academic, press, London, New York, 5 (1974) 15.
- [90] P.Boher, D.E.A., Ecole Centrale Paris, (1983).
- [91] Bagshaw NE, Clarke RL, Halliwell B (1966) The preparation of lead dioxide for X-ray diffraction studies. *J Appl Chem*16:180–184
- [92] Duisman JA, Giaugue, *J Phys Chem* 72 (1968) 562–573.
- [93] Monahov B, Pavlov *J Appl Electrochem*, 23 (1993) 1244–1250.
- [94]. R. Fitas, N.Chelali, L. Zerroual B, Djellouli ,*Solid State Ionics*, 127(2000) 49–54.
- [95] F Storck, thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, (2008) 155.
- [96] D. Pavlov, I. Balkanov et P. Rachev, *J. Electrochem. Soc.*,134 (1987) 2390-2398.155.
- [97] A. Winsel, E. Voss et U. Hullmeine, *J. Power Sources*, 30 (1990) 209-226.
- [98]. Pratap K., Lemley A.T. *J. Agric. Food Chem.* 42(1994) 209-215.
- [99]. Elsa Weiss, Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore 2(2006).
- [100]. J.E. Vitt et D.C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992)774-778.
- [101] H. Sharifian, D. W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*,133 (1986) 921.
- [102] C. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 703.
- [103] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991)14.
- [104] C. Pulgarin, N. Alder, P. Péringer, C. Comninellis *Wat. Res.*, 28 (1994) 887.
- [105] C. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl.Electrochem.*, 23 (1993) 108.
- [106] N. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem.*, 22(1992) 825.
- [107] T. C. Wen, C. C. Chang, *J. Electrochem.Soc.*, 140 (1993) 2764.
- [108] D. Wabner, C. Grambow, *J. Electroanal. Chem.*,195 (1985) 95.
- [109] T. N. Belhaj, A. Savall, *J. Electrochem. Soc.*, 145(1998) 3427.
- [110] T. N. Belhaj, A. Savall, *J. Electrochem. Soc.*, 145(1998) 3427.
- [111] Li, Y.H. Cui, Y.J. Feng, Z.M. Xie, J.D. Gu, *Water Research* 39 (2005) 1972-1981.
- [112] J.L.Martin, A. George, caractérisation expérimentale des matériaux II. PPUR, Lausanne, Suis, 2000, 374.
- [113] H.Yen,Y. Seo, R. Guillet-Nicolas,S. Kaliaguine, F. Kleitz, *Chem. Commun*(2011) 10473

- [114] J.P.Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod, paris 1989.
- [115] P.Scherrer, Gottinger Nachrichten,2 (1918) 98.
- [116] G. Liptay, Thermochem. Acta, 14 (1976) 279.
- [117] I. Mawston, P. Buchanan, G. Wright, J. Power Sources, 48 (1995) 77.
- [118] G.L. Corino, R.J. Hill, A.M. Jessel, D.A.J. Rand, J.A. Wunerlich, J. Power Sources, 16 (1985) 141.
- [119] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : principes, méthodes et applications, Ed. Masson,Paris (1983).
- [120] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory experiment and applications, 2ème Edition, Wiley Interscience, New york (2005).
- [121] E. Voss et J. Freundlich, D.H. Collins (ed.), Batteries, Pergamon, Oxford, **287** (1963) 73.
- [122] Zerroual L, Fitas R, Djellouli B,ChelaliN(2006) Relationship between Water departure and capacity loss of α and β -PbO₂ using an all solid-state system: estimation of proton diffusion coefficient. J Power Sources 158(2):837–840.

ANNEXE

Name and formula

Reference code: 0362-002-98

Mineral name: Scrutinyite
Compound name: Scrutinyite
Common name: Scrutinyite

Chemical formula: O_2Pb_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: $Pbcn$
Space group number: 60

a(?): 4,9480
b(?): 5,9510
c(?): 5,4970
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 9,81
Measured density (g/cm³): 9,53
Volume of cell (10⁶ pm³): 161,86
Z: 4,00

RIR: 17,98

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral

Quality: User From Structure(=)

Comments

Creation Date: 1986/09/24
Modification Date: 2010/02/01
Original ICSD space group: PBCN
AE: Pb: 6o O6; O: 3n Pb3. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. Unusual difference between calculated and measured density. X-ray diffraction from single crystal. Structure type : PbO2-alpha. Structure type prototype : PbO2-alpha. Standard deviation missing in cell constants. The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 45-1416. The structure has been assigned a PDF number (calculated

powder diffraction data): 01-072-2102. Compound with mineral name: Scrutinyite. Structure type: PbO2-alpha. Recording date: 9/24/1986. Modification date: 2/1/2010. Mineral origin: synthetic, electrolytic deposits on Pt, Ni, Fe-anodes. ANX formula: AX2. Z: 4. Authors density: 9.53. Calculated density: 9.81. Pearson code: oP12. Wyckoff code: d c. PDF code: 00-045-1416

Structure TIDY: TRANS Origin 1/2 0 1/2

Publication title: The new modification of lead dioxide and the texture of anode sediments

ICSD collection code: 20362

Structure: PbO2-alpha

Chemical Name: Lead(IV) Oxide - Alpha, Lt

Second Chemical Formula: Pb O2

References

Structure: Tolkachev, S.S.; Kondrashev, Yu.D.; Zaslavskii, A.I. , *Doklady Akademii Nauk SSSR*(1950) ,561 - 559 ,**75** ,

Peak list

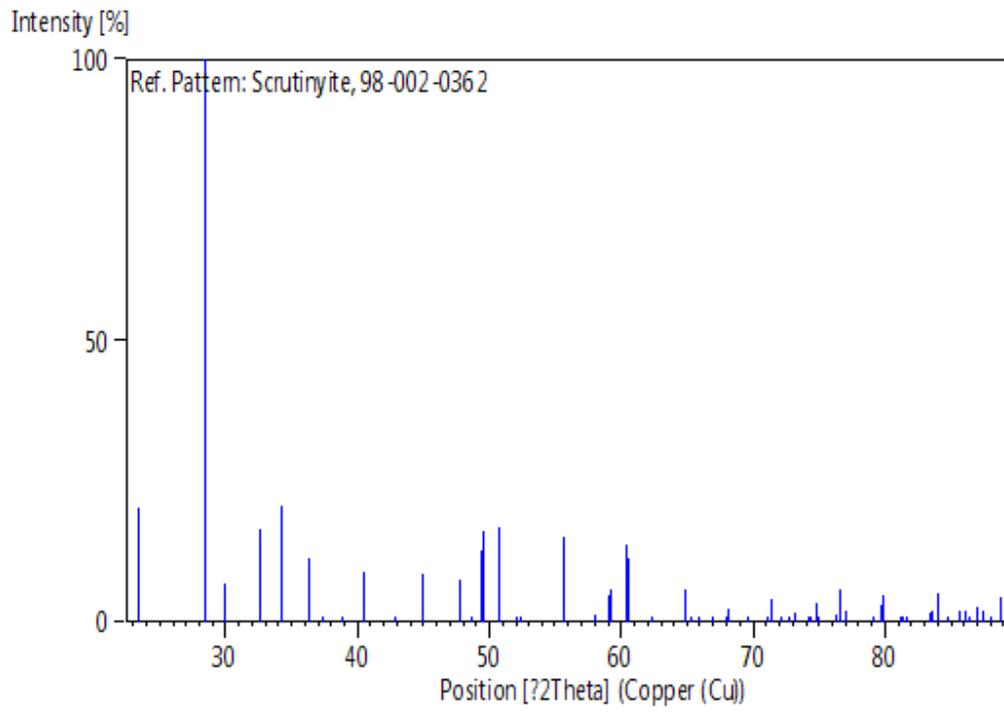
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
20,4	23,362	3,80467	0	1	1	1	
100,0	28,509	3,12842	1	1	1	2	
6,9	30,007	2,97550	0	2	0	3	
16,6	32,552	2,74850	2	0	0	4	
20,8	34,240	2,61674	1	2	0	5	
11,3	36,282	2,47400	0	0	2	6	
0,4	37,398	2,40270	2	0	1	7	
0,8	38,902	2,31318	1	2	1	8	
8,9	40,454	2,22796	2	1	1	9	
0,0	42,834	2,10954	1	1	2	10	
8,5	44,857	2,01897	2	2	0	11	
7,5	47,773	1,90233	0	2	2	12	
0,1	48,670	1,86934	2	2	1	13	
12,6	49,463	1,84121	0	3	1	14	
16,3	49,532	1,83879	2	0	2	15	
16,9	50,743	1,79773	1	2	2	16	
0,0	52,011	1,75684	2	1	2	17	
1,0	52,362	1,74588	1	3	1	18	
15,1	55,628	1,65086	3	1	1	19	
1,4	57,978	1,58942	0	1	3	20	
4,7	59,004	1,56421	2	2	2	21	
5,9	59,169	1,56023	3	2	0	22	
13,6	60,472	1,52970	2	3	1	23	
11,5	60,596	1,52687	1	1	3	24	
0,0	62,273	1,48971	1	3	2	25	
0,0	62,353	1,48800	3	2	1	26	
0,2	62,364	1,48775	0	4	0	27	
5,9	64,876	1,43608	1	4	0	28	
0,0	65,220	1,42935	3	1	2	29	
0,0	66,005	1,41424	2	0	3	30	
0,1	67,018	1,39530	1	2	3	31	
0,1	67,908	1,37917	1	4	1	32	
2,0	68,090	1,37592	2	1	3	33	

2,5	68,184	1,37425	4	0	0	34
0,0	69,670	1,34853	2	3	2	35
0,1	71,146	1,32413	4	0	1	36
4,1	71,421	1,31971	3	2	2	37
0,2	72,136	1,30837	2	4	0	38
0,3	72,754	1,29878	3	3	1	39
1,5	73,163	1,29252	4	1	1	40
0,0	74,180	1,27730	2	2	3	41
0,2	74,338	1,27497	0	4	2	42
3,5	74,801	1,26822	0	3	3	43
0,0	75,032	1,26490	2	4	1	44
1,3	76,256	1,24761	4	2	0	45
5,9	76,663	1,24200	1	4	2	46
2,1	77,030	1,23700	0	0	4	47
0,3	77,121	1,23576	1	3	3	48
0,0	79,099	1,20975	4	2	1	49
3,0	79,762	1,20135	4	0	2	50
4,8	79,818	1,20065	3	1	3	51
0,0	81,277	1,18275	1	1	4	52
0,0	81,311	1,18233	3	3	2	53
0,0	81,707	1,17760	4	1	2	54
1,6	83,466	1,15719	0	5	1	55
0,3	83,520	1,15659	2	4	2	56
2,0	83,662	1,15498	3	4	0	57
5,1	83,969	1,15154	2	3	3	58
0,8	84,813	1,14223	0	2	4	59
0,0	85,627	1,13344	3	2	3	60
2,1	85,727	1,13237	1	5	1	61
2,1	86,138	1,12802	2	0	4	62
0,0	86,450	1,12474	3	4	1	63
2,8	87,069	1,11834	1	2	4	64
1,9	87,495	1,11398	4	2	2	65
0,0	88,060	1,10829	2	1	4	66
4,5	88,764	1,10131	4	3	1	67

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
	101	O	0,26000	0,07000	0,06000	0,5000	1,0000	8d
	2PB1	Pb	0,00000	0,32200	0,25000	0,5000	1,0000	4c

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 3292-002-98

Mineral name: Plattnerite
Compound name: Plattnerite
Common name: Plattnerite

Chemical formula: O_2Pb_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P 42/m n m
Space group number: 136

a(?): 4,9580
b(?): 4,9580
c(?): 3,3880
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 9,54
Measured density (g/cm³): 9,58
Volume of cell (10⁶ pm³): 83,28
Z: 2,00

RIR: 15,16

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral
Quality: User From Structure(=)

Comments

Creation Date: 1980/12/31
Modification Date: 2007/08/01
Original ICSD space group: P42/MNM. R(Bragg)=0.0471
Structure type: TiO₂(tP6). Temperature factors available
Temperature in Kelvin: 295
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data):(1492-41
The structure has been assigned a PDF number) calculated powder diffraction data:(.0851-073-01Neutron diffraction (powder (
Compound with mineral name: Plattnerite
Structure type: TiO₂(tP6 (

Recording date: 1980/31/12
 Modification date: 2007/1/8
 Mineral origin: synthetic, commercial product
 ANX formula: AX2
 Z: 2
 Authors density: 9.58
 Calculated density: 9.54
 R value: 0.123
 Pearson code: tP6
 Wyckoff code: f a
 PDF code: 1492-041-00
 Publication title: Powder neutron diffraction study of chemically prepared beta lead dioxide
 ICSD collection code: 23292
 Structure: TiO2(tP6)
 Chemical Name: Lead(IV) Oxide - Beta
 Second Chemical Formula: Pb O2

References

Structure: Santoro, A.;d'Antonio, P ,. *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982(1980) ,2397 - 2394 ,**36** ,(

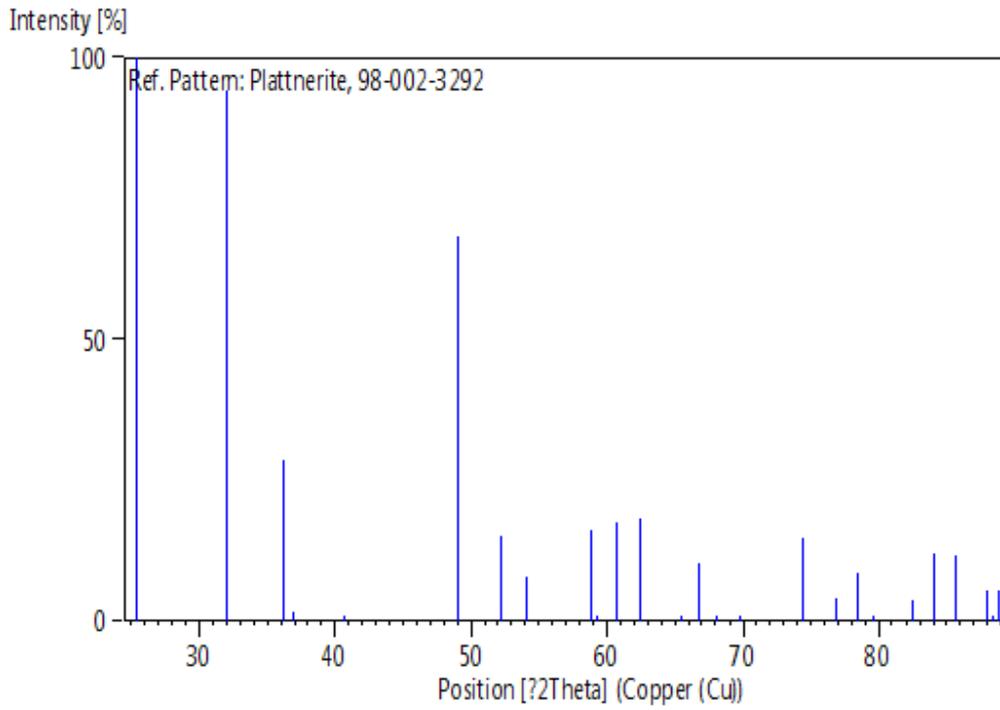
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
100,0	25,385	3,50584	0	1	1	1	
94,4	31,969	2,79728	1	1	0	2	
28,7	36,206	2,47900	0	2	0	3	
1,6	36,864	2,43627	1	1	1	4	
0,5	40,658	2,21729	0	2	1	5	
68,3	49,063	1,85528	1	2	1	6	
15,1	52,136	1,75292	0	2	2	7	
7,9	54,094	1,69400	2	0	0	8	
16,3	58,853	1,56786	0	3	1	9	
0,1	59,309	1,55688	1	2	2	10	
17,5	60,666	1,52527	2	1	1	11	
18,3	62,476	1,48537	1	3	0	12	
0,1	65,553	1,42288	1	3	1	13	
10,2	66,837	1,39864	2	2	0	14	
0,0	68,136	1,37510	0	3	2	15	
0,1	69,814	1,34610	2	2	1	16	
14,7	74,394	1,27415	1	3	2	17	
4,0	76,846	1,23950	0	4	0	18	
8,7	78,449	1,21814	2	2	2	19	
0,1	79,671	1,20249	0	4	1	20	
3,7	82,471	1,16861	0	3	3	21	
12,0	84,048	1,15066	2	3	1	22	
11,6	85,646	1,13323	1	4	1	23	
5,3	88,025	1,10864	0	4	2	24	
0,0	88,416	1,10474	1	3	3	25	
5,6	88,783	1,10113	3	1	0	26	

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
101	O	O	0,30670	0,30670	0,00000	0,5000	1,0000	4f
2PB1	Pb	Pb	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	2a

Stick Pattern





On the electrochemical activity of β -lead dioxide in sulfuric acid solution: a comparative study between the chemical and electrochemical routes

I. Derafa¹ · L. Zerroual¹ · M. Matrakova²

Received: 21 September 2017 / Revised: 5 December 2017 / Accepted: 9 December 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2017

Abstract

β -Lead dioxide is prepared by chemical and electrochemical routes. The chemical sample is obtained by dissolving lead tetraacetate in distilled water at room temperature. The electrochemical sample is prepared by oxidizing cured plates in sulfuric acid with 1.05 g cm⁻³ specific gravity. The two powders are indexed as β -PbO₂. The sample prepared by chemical route presents smaller crystallite size. When cycling the two powders up to 100 cycles between 0.5 and 1.5 V versus Hg/Hg₂SO₄ reference electrode, the electrochemical sample presents higher values of anodic and cathodic peak current densities and higher discharge capacity. Thermal analysis and electrochemical techniques are used to explain this difference in activity between the two samples.

Keywords Lead dioxide · X-ray diffraction · Capacity · Crystallite size · Structural water

Introduction

Anodically formed dioxide coatings on lead and its alloys comprise a mixture of two polymorphic forms of PbO₂: orthorhombic α -PbO₂ and tetragonal β -PbO₂ [1, 2]. In the conventional process, the formation of PbO₂ starts at the interface grid/electrolyte in the corrosion layer then advances in the cured paste. The relative amounts of the two polymorphs of PbO₂ depend on the conditions of manufacture, i.e., positive paste density, specific gravity, and temperature of the formation acid, as well as formation rate.

The stability of α - and β -PbO₂ in sulfuric acid was determined by Rüetschi et al. [3]; orthorhombic α -PbO₂ was found to be considerably less stable than tetragonal β -PbO₂. Both modifications readily reduce electrochemically to PbSO₄, and the discharge capacity of α -form is lower than that of β -PbO₂.

Many studies have been reported in the literature concerning the electrochemical activity of both chemical and electrochemical positive active material. Compared with chemically prepared PbO₂, which is reputed to be electrochemically less active form, material prepared by electrochemical formation of positive plates of lead/acid batteries exhibits high electrochemical activity. It was found that in general electrochemically prepared lead dioxide is non-stoichiometric, whereas chemically prepared PbO₂ is nearly stoichiometric [4, 5].

The origin of the electrochemical activity of lead dioxide was largely documented in the literature. Caulder et al. [6] studied the effect of thermal decomposition of formed and cycled lead dioxide electrodes on the capacity loss and battery failure. They made in evidence the existence of an electrochemically active amorphous form of PbO₂. When cycled to failure, it is converted to an electrochemically inactive form of PbO₂. This later form of PbO₂ gives DTA results similar to those obtained on chemical reagent PbO₂. Turner et al. [7] confirmed that chemically prepared PbO₂ can be used to give capacity with a utilization similar to that of commercial electrochemically formed plates. Taylor et al. [8, 9] proposed a process for making positive battery plates not requiring curing or formation and using high surface area chemically prepared lead dioxide mixed with TTB or lead sulfate. Successful use of chemically prepared PbO₂ is demonstrated.

✉ L. Zerroual
zerroual@yahoo.fr

¹ Laboratoire d'Énergétique et Electrochimie du Solide (LEES),
Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS,
19000 Sétif, Algeria

² Institute of electrochemistry and energy systems (IEES), Bulgarian
Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

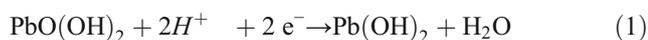
Moseley and Bridger [10] showed that chemically prepared PbO_2 can be used for both flat and tubular plates. In the case of flat plates, the function of the curing process will need to be replaced by a binder to hold the active material in place, but for tubular cells, it should be possible to pour neat powder in the separator bags, which will retain the active mass in position.

Other researchers comparing chemically and electrochemically prepared PbO_2 found amorphous parts of lead dioxide in the electrochemically prepared sample [11]. The decrease of positive plate capacity was related to the conversion of the active amorphous lead dioxide to the inactive crystalline form during cycling. Tokunaga et al. [12] found that when anisotropic graphite is added to the positive paste, the porosity of the positive active mass increased. In addition, its capacity increases remarkably and also cycle life was improved.

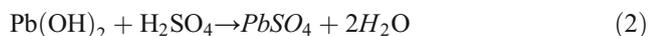
Rüetschi [13] studied the effect of crystal structure and interparticle contact on the capacity of chemically prepared samples of α - PbO_2 and β - PbO_2 mixed with various quantities of graphite. He concluded that electrodes of α - PbO_2 with high degree of structural disorder presented a higher discharge performance than those of well-crystallized β - PbO_2 . A new concept which views the structure of PAM as a gel-crystal system with electron and proton conductivity has been proposed by Pavlov [14]. The same author in collaboration with his co-workers [15] found that gel zones represent more than 30% of the surface layer of PbO_2 .

Monahov et al. [16] made in evidence the existence of hydrated structures in the anodic layer formed on lead electrodes in H_2SO_4 solution. At a given potential, Pb^{4+} ions are formed on the electrode surface. These are unstable in aqueous solutions and form $\text{Pb}(\text{OH})_4$. The $\text{Pb}(\text{OH})_4$ is dehydrated partially or completely giving $\text{PbO}(\text{OH})_2$ and PbO_2 . The electrode surface is covered by a layer of PbO_2 , $\text{PbO}(\text{OH})_2$, and $\text{Pb}(\text{OH})_4$, which layer has gel-like properties.

Pavlov [14] proposed that during the discharge of the positive battery plate, the reduction of $\text{PbO}(\text{OH})_2$ to PbSO_4 proceeds in two stages. The first is electrochemical and occurs in the bulk of the agglomerates and particles and gives $\text{Pb}(\text{OH})_2$ according to Eq. (1):



During the second stage, PbSO_4 formation takes place through a chemical reaction between $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and H_2SO_4 . It can be expressed by Eq. (2):



In a previous work [17] using an all solid-state system exempt of H_2SO_4 and combining the kinetic tests and coulometric measurements, we showed that the mechanism of PAM reduction includes two electrochemical stages (one electron is consumed during each stage) taking place in the gel zones

according to a proton-electron mechanism or a double-injection process as indicated in Eqs. (3) and (4):



In the light of these findings, it follows that such a mechanism may be possible only if PbO_2 is both electron and proton conductive. The role of structural water in the activity of the positive active material has been emphasized by many authors. Hill et al. [18] examined PbO_2 samples taken from positive plates of lead-acid batteries and reported that hydrogen is incorporated by surface hydrolysis during crystal growth. In their studies on the role of hydration water in the reduction process of α - and β -lead dioxide on the capacity loss, Fitas et al. [19–21] showed that the removal of the OH^- groups from β - PbO_2 needs an energy twice that of the α -form. In addition, the capacity decreased when structural water is removed. This loss of capacity is important when α - PbO_2 samples are considered.

In our previous work [22], we used an all solid-state system and estimated the proton diffusion coefficient for both fresh and heat-treated α - and β - PbO_2 samples. We demonstrated that the removing of structurally bonded water affects considerably the electrochemical properties of PbO_2 and leads to a decrease in the value of the proton diffusion coefficient. A new mechanism of PbO_2 reduction was proposed.

In their work, Morales et al. [23] prepared lead dioxide samples with particles ranging from nanometric to micrometric size and tested them as positive active material in lead-acid cells. They showed that the combination of nanostructured particles and the presence of water strongly bound to the PbO_2 lattice are essential to ensure a high utilization and cycling performance of positive active material.

Recently, Yang et al. [24] combined capacity tests and XPS analysis and found a good correlation between the cycle life of positive active material and hydrated PbO_2 content.

Much speculation regarding the activity of lead dioxide exists in the literature. The majority of the authors who treated this subject concluded that chemically prepared PbO_2 is highly crystalline and less active than electrochemically prepared PbO_2 which is partially crystalline and more active. No comparative data between the two samples concerning the contribution of hydrogen in the mechanism of PbO_2 reduction are found in the literature.

In the present work and through a comparative study between two PbO_2 samples obtained by chemical and electrochemical routes, we try to understand the difference in the activity of the two samples and the contribution of hydrogen in the mechanism of PAM reduction in sulfuric acid solution. Different techniques of investigation were used.

Experimental

Preparation of samples

Chemical lead dioxide was obtained by dissolving lead tetraacetate in distilled water. A 4.43 g of lead tetraacetate was dissolved in 25 ml of distilled water and stirred during 30 min at room temperature.

Electrochemical lead dioxide was prepared using the conventional process. Positive paste with a density of 4.2 g cm^{-3} was prepared by mixing lead powder with water and sulfuric acid of 1.4 g cm^{-3} specific gravity (5 wt% (w/o) with respect to lead powder). This paste was applied on grids ($123 \times 143 \times 1.6 \text{ mm}$) cast from Pb-Sb-Se alloy. The positive plates made from this paste were subjected to saturated steam at $65 \text{ }^\circ\text{C}$ and 80% of relative humidity for 1 day then air dried for another day. The plates have a porosity of 51% and the water content after “drying” is not exceeding 0.2%. Cured plates having an active mass of 106 g were first soaked for 72 h in $1.40 \text{ g cm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and then formed for 20 h under a constant current of 0.5 A/plate in $1.05 \text{ g cm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

The two samples of lead dioxide powders were washed in distilled water for several hours to remove the excess of electrolyte and then dried at $110 \text{ }^\circ\text{C}$. They were ground in a mortar, homogenized, and set to X-ray diffraction, chemical analysis, thermal analysis, and SEM examination.

XRD characterization

The positive active materials were characterized by XRD analysis using an APD-15 Philips 2134 diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($k = 1.54178 \text{ nm}$). The changes in relative intensity of the X-ray characteristic diffraction lines for the different phases in PAM were adopted as a measure of the phase changes in the positive active material. It is defined as the ratio of the “I” phase characteristic reflection intensity and the sum of the intensities of the characteristic diffraction lines of all phases. Radial scans were recorded in the reflection scanning mode with 2θ being changed from 20° to 40° .

Bragg’s law, defined as $n\lambda = 2d \sin\theta$, was used to compute the crystallographic distance (d) for the examined samples. The average crystallite size was calculated from the full width at the half maximum (FWHM) using Scherrer equation.

Thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) tests were performed using instruments supplied by Metler Toledo: TGA/SDTA 851^e and DSC 822^e, respectively. All measurements were carried out in a nitrogen atmosphere at a gas flow rate of $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ for DSC and $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ for TGA at a constant heating rate of 10 K min^{-1} .

Electrochemical investigations

Electrode preparation

A conductive carbon rod with a surface area of 1 cm^2 was embedded in a Teflon tube. Neat positive active material powder without additives was poured in the cavity of the electrode and hand-pressed to form a compact film of PAM around 1 mm in thickness, the film is covered with a micro-porous separator.

Electrochemical tests

All electrochemical tests were carried out in a three-electrode cell. The working electrode is at 1 cm distance from a platinum rectangular-shaped counter electrode having an apparent surface area of 5 cm^2 . Hg/Hg₂SO₄/saturated K₂SO₄ is used as reference electrode. Galvanostatic discharge, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy were used as techniques of investigation. All experiments were carried out at room temperature in $1.28 \text{ g cm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution.

The electrodes were discharged at a constant cathodic current of 20 mA g^{-1} , and the potential versus capacity curves were recorded. The capacity of the PbO₂ electrode is determined.

The potential-current curves were recorded after cycling the electrodes in the potential range 1.5 to 0.5 V at a sweep rate of 50 mV s^{-1} . The capacity expressed in mAh cm^{-2} is determined by integrating the surface area of the cathodic peak corresponding to the reduction of PbO₂ to PbSO₄.

For each impedance measurement, a fresh PbO₂ electrode is prepared and immersed in the electrolyte. After a rest of 15 min in the solution, impedance scans were performed in the frequency range from 100 kHz to 10 mHz at a signal amplitude of 10 mV. The corresponding Nyquist plots were recorded at open-circuit potential and under cathodic polarization (900 and 800 mV, respectively).

Results and discussions

Chemical analysis

Table 1 summarizes the obtained data for the chemical composition of PbO₂ samples prepared by chemical and

Table 1 Results from chemical analysis and crystallite size calculated from FWHM method for chemical and electrochemical PbO₂

Samples	PbO ₂ (%)	PbO (%)	Precipitate (%)	Crystallite size <i>D</i> (nm)
Chemical	79.38	–	4.58	5
Electrochemical	78.82	10.97	0.42	19

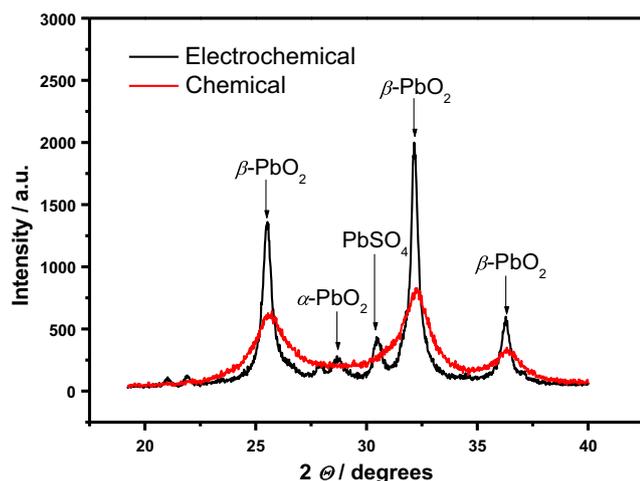


Fig. 1 XRD patterns of PbO_2 powders prepared by electrochemical and chemical routes

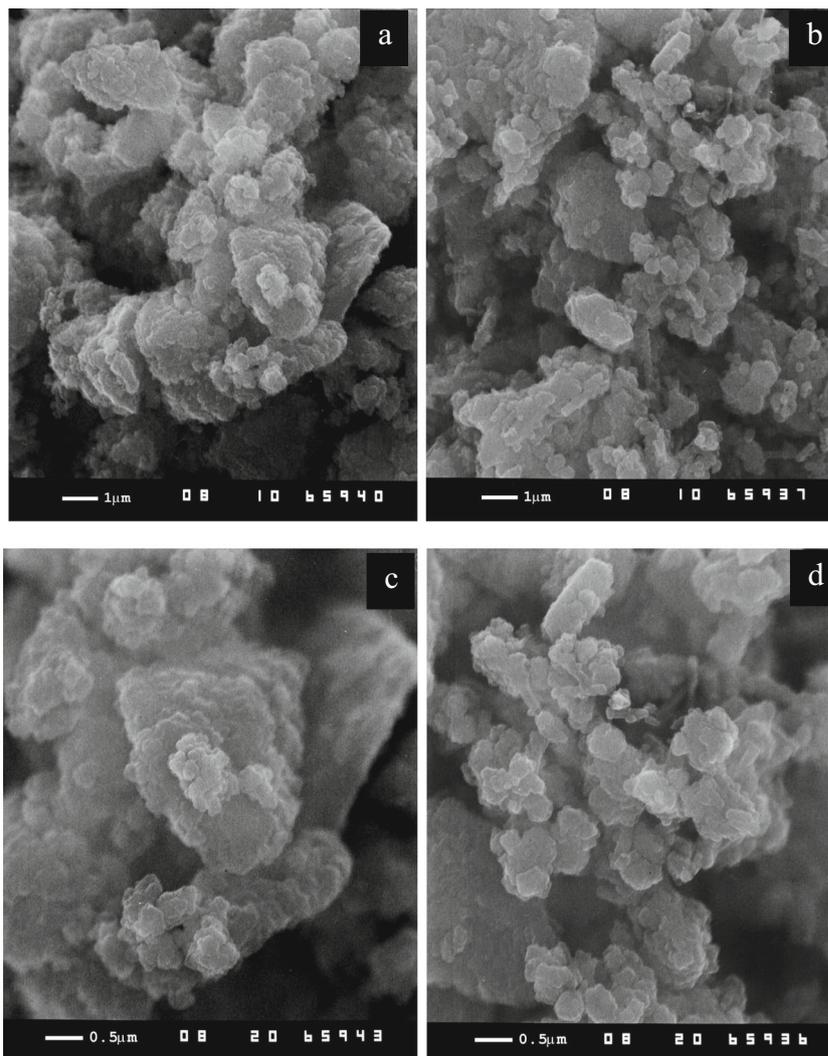
electrochemical routes, respectively. The data indicate that the content of PbO_2 in the two samples is the same. It

represents around 80% of the total mass. The residue in the electrochemical sample is metallic lead, lead sulfate, and other additives. For the chemically prepared sample, the residue is lead oxide (not determined).

XRD analysis

As shown in Fig. 1 for both chemical and electrochemical samples, changes in peak intensity and width are observed depending on the conditions of preparation. The XRD data indicate that both samples comprise β - PbO_2 crystal phase. The XRD patterns of chemical lead dioxide powder showed that all detected peaks were identified to be β -lead dioxide. In addition of the β -phase, small amounts of α -lead dioxide (13%) and PbSO_4 crystals (21%) were detected in the electrochemical sample. Chemical PbO_2 yields broader peaks with low intensity, such diffractograms may be attributed to amorphous part in the phase and to H_2O incorporated in PbO_2 structure. This is also indicative of smaller crystallites. PbO_2

Fig. 2 Scanning electron micrographs of PbO_2 powders prepared by **a** chemical route, **b** electrochemical route, and **c**, **d** corresponding micrographs at higher magnification



prepared by the electrochemical route seems to be highly crystalline with sharp and high intensity peaks. The average crystallite size was calculated from the full width at the half maximum (FWHM) of [110] diffraction line using Scherrer equation. The difference in crystallite size value (nm) thus calculated for the different samples is reported in Table 1. The electrochemical sample yields a crystallite size (19 nm) almost four times that of the chemical PbO_2 (5 nm).

SEM examination of the microstructure of PbO_2 samples

Figure 2 presents SEM micrographs of PbO_2 particles and aggregates of PAMs prepared under different conditions. At high magnification, both chemical and electrochemical samples comprise PbO_2 particles grouped in small agglomerates, which coalesce into an aggregate. The shape and size of PbO_2 particles change from one sample to another depending on the conditions and methods of preparation. Smaller and closer interconnected PbO_2 particles in agglomerates with individual nanoparticles still distinguished are observed in the SEM examination of the chemically prepared sample (see Fig. 2c). Larger and clearly pronounced individual PbO_2 particles are obtained by the electrochemical route (see Fig. 2d).

Based on the results of SEM data, it can be generally concluded that the synthesis of lead dioxide by electrochemical or chemical methods in aqueous solution follows a precipitation-crystallization mechanism.

Thermogravimetric analysis of PbO_2 samples

The thermal analyses were performed within the temperature range from 35 to 300 °C, as the aim of these analyses was to determine the hydrated parts of the samples. Figure 3 illustrates the measured weight losses respectively for $\beta\text{-PbO}_2$ samples prepared by chemical and electrochemical routes as

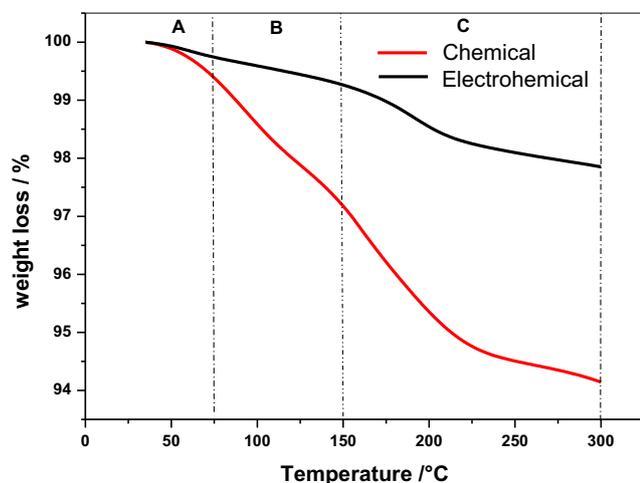


Fig. 3 Weight losses of chemical and electrochemical PbO_2

a function of heating temperature. Three temperature zones of weight loss, related to the dehydration of the amorphous parts of PAM, can be distinguished. A-zone: from 35 to 75 °C, in this temperature interval, the measured weight losses are due to evaporation of weakly bound (physisorbed) water. B-zone: from 75 to 150 °C, in this temperature interval, weight losses correspond to the release of H_2O from the hydrated (gel) part of PAM particles and agglomerates. C-zone: from 150 to 300 °C, weight losses at these temperatures are due to evaporation of the water that is strongly bound (chemisorbed) to the lead dioxide particles. Table 2 gives weight losses for different temperature regions and total weight loss for the investigated samples. It seems that the chemical route facilitates the hydration of the PAM and larger amounts of water are obtained for chemical $\beta\text{-PbO}_2$ compared to the electrochemical sample. For instance, the total water content in the chemically prepared sample is 5.84% and that of the sample prepared by the electrochemical route is only 2.15%.

To better understand the difference in the activity between the two samples, additional data from thermal analyses were obtained. Figure 4 presents the measured heat flow as a function of the temperature for chemical and electrochemical PAM samples. For both samples, this range of temperature corresponds to the evaporation of the surface adsorbed and for strongly bounded water within the gel zones of the PAM. It is clearly seen from the thermal profiles that the endothermic and exothermic processes depend on the conditions and the method of preparation of the samples.

The endothermic peak corresponds to the departure of the water molecules adsorbed at the surface of PbO_2 particles, whereas the exothermic peak is related to the dehydration of the amorphous parts of PbO_2 . When heated, amorphous lead dioxide lattice is reordered under oxygen evolution and combined water. This exothermic reaction is associated with a reduction of Pb^{4+} to Pb^{2+} according to Eqs. (5) and (6), respectively:



The thermal profile for chemical PbO_2 is characterized with broad peaks corresponding with its high amorphous microstructure and larger content of water in the sample. For electrochemical PbO_2 , representative thermal profile is characterized with sharp peaks with low intensity related to its low amorphous structure and lower content of water.

Table 2 Weight losses of PAM prepared by chemical and electrochemical routes

Weight loss (%)	A-zone	B-zone	C-zone	Total
Chemical	0.61	2.20	3.03	5.84
Electrochemical	0.26	0.48	1.41	2.15

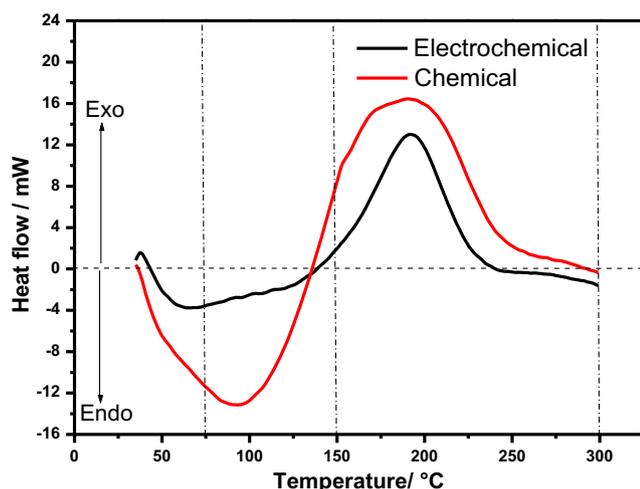


Fig. 4 DSC curves of chemical and electrochemical PbO_2

Electrochemical investigations

Galvanostatic discharge

The discharge curves of chemical and electrochemical PbO_2 are presented in Fig. 5. We report the change in potential versus the capacity of the electrode expressed in mAh g^{-1} . From the zoom insert in Fig. 5, we can see that chemical PbO_2 presents an open-circuit potential slightly higher ($E_{i=0} = 1025 \text{ mV}$) than that of PbO_2 prepared by electrochemical route ($E_{i=0} = 993 \text{ mV}$). Consequently, this yields to a potential plateau that corresponds to the reduction of PbO_2 to PbSO_4 slightly higher. This is due to the difference in the micromorphology and crystallite size of PbO_2 particles. It is commonly known that the capacity of lead dioxide depends on the water content, but although the chemical sample exhibits small crystallite size and amorphous character, we notice that the capacity of the electrochemical sample is much higher (70 mAh g^{-1}) than that of the chemical sample (50 mAh g^{-1}).

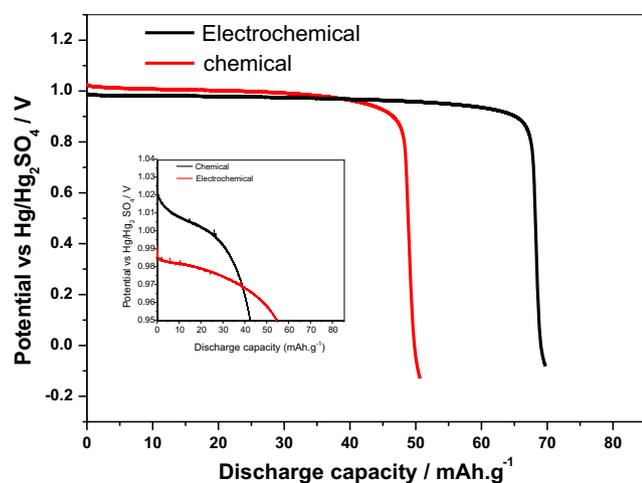


Fig. 5 Discharge capacity of chemical and electrochemical PbO_2 samples

Cyclic voltammetry

In Fig. 6, we report the evolution in current density versus the electrode potential after 100 cycles at a sweep rate of 50 mV s^{-1} . From these voltammograms, it is clearly deduced that PbO_2 prepared by the electrochemical method presents higher cathodic and anodic current densities that correspond respectively to the reduction of PbO_2 to PbSO_4 during discharge and to the oxidation of PbSO_4 to PbO_2 during charge. The capacity versus the number of cycles for both samples is illustrated in Fig. 7. We can see that the increase in capacity for PbO_2 prepared by the electrochemical process is more important compared to that of the sample chemically produced. The capacity values of the two samples determined for the 100th cycle are equal to 15.1 and 22.2 mAh g^{-1} , respectively, for chemically prepared and electrochemically prepared PbO_2 .

Consequently, the electrochemical route seems to facilitate the production of positive active material with higher performance cycling. In contrast, the chemical method exhibits lower PAM cycling.

Electrochemical impedance spectroscopy

Typical Nyquist diagrams were obtained at open-circuit potential (OCP) and under cathodic polarization for both samples prepared by chemical and electrochemical routes. The experimental plots and their corresponding equivalent electrical circuits are represented in Fig. 8.

At open-circuit potential, one semicircle is observed at high frequency corresponding to charge transfer resistance and double-layer capacitance formation. Under cathodic polarization, it can be observed that chemical PbO_2 electrode shows an important increase in the diameter of the semicircle and capacitance value as compared to electrochemical PbO_2 electrode (see Fig. 8a, b).

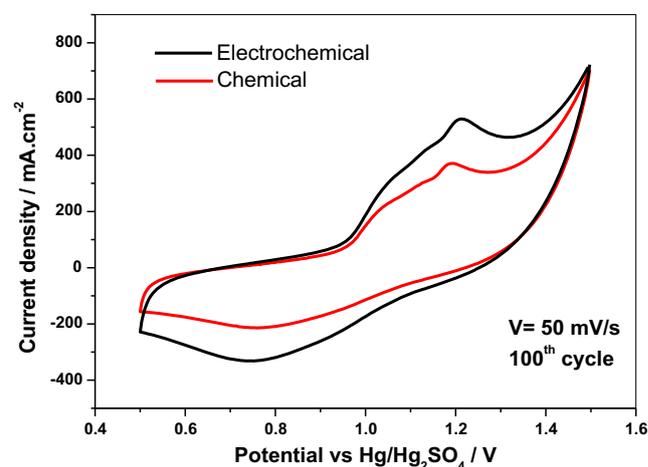


Fig. 6 Cyclic voltammetry curves for the 100th cycle of chemical and electrochemical PbO_2

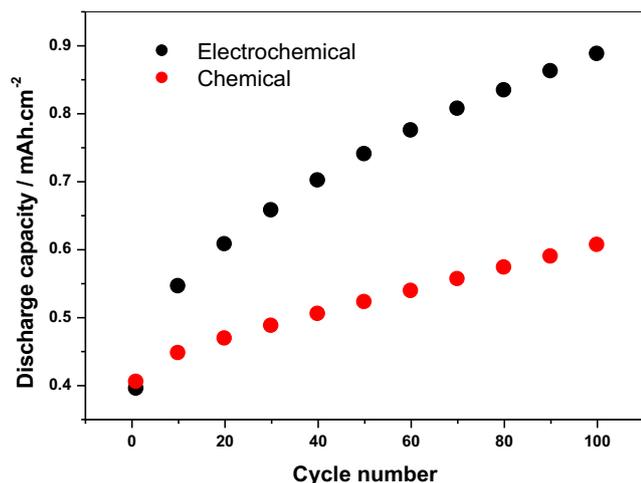


Fig. 7 Cycling performance of investigated β -PbO₂ samples versus cycle number

The EIS data of the electrodes tested at different potentials fit the circuit equivalent $R_s (R_{ct}, Q)$, where R_s is the solution

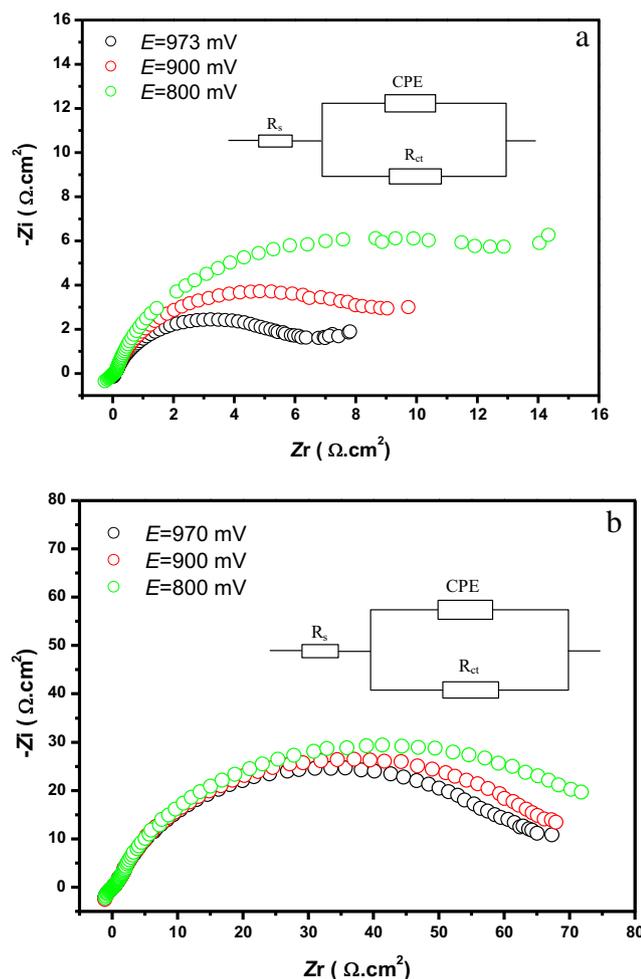


Fig. 8 Nyquist diagrams at open-circuit potential (OCP) and under cathodic polarization for PbO₂ samples: **a** chemical and **b** electrochemical. Inset equivalent electrical circuit

resistance, R_{ct} is the charge transfer resistance of the PbO₂ electrode, and Q is the constant phase element (CPE). The corresponding simulated data are summarized in Table 3.

The data present the variation of the charge transfer resistance with the cathodic polarization applied to both PAMs. It is clearly seen that chemical PbO₂ with small crystallite size and high water content presents small values of charge transfer resistance. Both samples show an increase of the charge transfer resistance with the increase of the value of the potential of polarization. This could be explained by the fact that under polarization amorphous particles, surfaces are partially converted to PbSO₄ leading to higher resistance.

The data of the increase of the charge transfer resistance (expressed in percentage (%) with respect to the initial value of the resistance measured at OCP) with the potential of polarization are reported in Table 4. The data show clearly the remarkable effect of cathodic polarization on the activity and electrical properties of the two samples. In fact and although chemical PbO₂ particles are smaller and exhibit more amorphous character, i.e., high structural water content, as compared to electrochemical PbO₂ ones but during discharge, they yield low electrical conductivity and smaller value of capacity. This is in disagreement with the data published in our previous work [22]. In this paper, we showed that the mechanism of PbO₂ reduction could be expressed as a double-injection process of electron and proton according to the following equation:



where $\langle \rangle$ and $\langle H \rangle$ denote the free and hydrogen occupied sites, respectively.

We demonstrated also a good correlation between the capacity of PAM and the content of structural water. When heating lead dioxide, the departure of water affects not only the capacity of PAM but also its electrical properties. This leads to a capacity loss and a decrease in the values of D_{H^+} (proton diffusion coefficient).

Table 3 Simulated data of the EIS parameters for chemical and electrochemical PbO₂ electrodes

	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$Q (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n)$	n
Chemical PbO ₂				
$E = 973 \text{ mV}$	0.10	06.48	0.083063	0.82
$E = 900 \text{ mV}$	0.13	09.15	0.084747	0.86
$E = 800 \text{ mV}$	0.12	15.27	0.081832	0.85
Electrochemical PbO ₂				
$E = 970 \text{ mV}$	0.71	65.93	0.0054814	0.81
$E = 900 \text{ mV}$	0.44	72.03	0.0054519	0.80
$E = 800 \text{ mV}$	0.64	79.45	0.0084016	0.81

Table 4 Variation of the increase in charge transfer resistance (%) with the change of the potential of polarization calculated from impedance values of PAM prepared by chemical and electrochemical routes

Potential of polarization (mV)	Increase in charge transfer resistance (%) chemical PbO ₂	Increase in charge transfer resistance (%) electrochemical PbO ₂
900	41.2	9.25
800	135.6	20.5

From these findings, one can suggest that the electrochemical route based on a longtime process yields a PAM with a gel-crystal microstructure and a homogeneous and ordered repartition of the hydroxyl groups and/or water molecules. These facilitate the diffusion of the protons during discharge and charge of PAM and favorite the increase of the capacity of PbO₂ during cycling. In the contrary, the chemical method based on a short-time process leads to a PAM with an amorphous part in the crystal microstructure and a heterogeneous and disordered distribution of the hydroxyl groups and/or water molecules. Obviously, chemical PbO₂ is less active than the electrochemical sample. To our knowledge, this is the key point that could explain the difference in electrochemical activity between β -PbO₂ prepared by chemical and electrochemical route.

Conclusion

The experimental basis gained from this manuscript is the combining of thermal analysis with the different electrochemical techniques to try to explain the difference in electrical performance for the two samples. The activity of lead dioxide in sulfuric acid depends not only on the quantity of structural water but also on the way these hydrogen species are arranged in the amorphous part of PbO₂.

Electrochemical lead dioxide is more active in sulfuric acid than that prepared by chemical route. Thermal analysis and electrochemical impedance spectroscopy are the key techniques investigated in this work to better understand this difference in activity between the two samples. More precisely, this activity may be probably due to the well and homogeneous repartition of the free hydrogen sites within the structure of electrochemical PbO₂. These free hydrogen sites facilitate the diffusion of the proton and lead to PbO₂ with high capacity.

In contrast, the heterogeneous and randomly repartition of the free hydrogen sites within the structure of chemical PbO₂ limits the diffusion of the proton and consequently gives a PAM with low capacity.

These findings explain why the chemical phase is less active and yields small capacity with cycling compared to PAM prepared by the conventional process.

References

- Rüetschi P, Cahan BD (1957) Anodic corrosion and hydrogen and oxygen overvoltage on lead and lead antimony alloys. *J Electrochem Soc* 104(7):406–413. <https://doi.org/10.1149/1.2428614>
- Burbank J (1957) Anodization of lead and lead alloys in sulfuric acid. *J Electrochem Soc* 104(12):693–701. <https://doi.org/10.1149/1.2428455>
- Rüetschi P (1963) Stability and reactivity of lead oxides. *Electrochim Acta* 8(5):333–342. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(63\)80063-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(63)80063-8)
- Bagshaw NE, Clarke RL, Halliwell B (1966) The preparation of lead dioxide for X-ray diffraction studies. *J Appl Chem* 16:180–184
- Duisman JA, Giaugue WF (1968) Thermodynamics of the lead storage cell. The heat capacity and entropy of lead dioxide from 15 to 318.degree K. *J Phys Chem* 72(2):562–573. <https://doi.org/10.1021/j100848a030>
- Caulder SM, Simon AC (1974) Thermal decomposition mechanism of formed and cycled lead dioxide electrodes and its relationship to capacity loss and battery failure. *J Electrochem Soc* 121:1546–1551
- Turner AD, Moseley PT, Hutchison JL (1984) Utilization of active material in PbO₂ electrodes. *Proc Electrochem Soc* 84-14:267–276
- Taylor EJ, Shia GA, Peters DT (1984) A precharged positive plate for lead-acid automotive battery: I. Positive plate allowing direct incorporation of PbO₂. *J Electrochem Soc* 131(3):483–487. <https://doi.org/10.1149/1.2115613>
- Taylor EJ, Shia GA, Peters DT (1984) A precharged positive plate for lead-acid automotive battery: II. Effects of various PbO₂ types and paste formulations on precharged positive plate performance. *J Electrochem Soc* 131(3):487–491. <https://doi.org/10.1149/1.2115614>
- Moseley PT, Bridger NJ (1984) Lead-acid battery cathodes incorporating chemically prepared PbO₂. *J Electrochem Soc* 131(3):608–610. <https://doi.org/10.1149/1.2115634>
- Hill RJ, Jessel AM (1987) The electrochemical activity of PbO₂. A nuclear magnetic resonance study of hydrogen in battery and chemically prepared material. *J Electrochem Soc* 134(6):1326–1330. <https://doi.org/10.1149/1.2100667>
- Tokunaga A, Tsubota M, Yonezu K, Ando K (1987) Effect of anisotropic graphite on discharge performance of positive plates in pasted-type lead-acid batteries. *J Electrochem Soc* 134(3):525–529. <https://doi.org/10.1149/1.2100503>
- Rüetschi P (1992) Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO₂ electrodes. *J Electrochem Soc* 139(5):1347–1351. <https://doi.org/10.1149/1.2069410>
- Pavlov D (1992) The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel-crystal system with proton and electron conductivity. *J Electrochem Soc* 139(11):3075–3080. <https://doi.org/10.1149/1.2069034>
- Pavlov D, Balkanov I, Halachev T, Rachev P (1989) Hydration and amorphization of active mass PbO₂ particles and their influence on the electrical properties of the lead-acid battery positive plate. *J Electrochem Soc* 136(11):3189–3197. <https://doi.org/10.1149/1.2096424>
- Monahov B, Pavlov D (1993) Hydrated structures in the anodic layer formed on lead electrodes in H₂SO₄ solution. *J Appl Electrochem* 23:1244–1250
- Fitas R, Chelali N, Zerroual L, Djellouli B (2000) Mechanism of the reduction of α - and β -PbO₂ electrodes using an all-solid-state system. *Solid State Ionics* 127(1–2):49–54. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00266-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00266-0)
- Hill RJ, Houchin MR (1985) Incorporation of hydrogen in lead dioxide by a surface hydrolysis mechanism. *Electrochim Acta* 30(4):559–561. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)80047-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80047-5)

19. Fitas R, Zerroual L, Chelali N, Djellouli B (1996) Heat treatment of α - and β -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss. *J Power Sources* 58(2):225–229. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02372-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02372-5)
20. Fitas R, Zerroual L, Chelali N, Djellouli B (1997) Role of hydration water in the reduction process of PbO_2 in lead/acid cells. *J Power Sources* 64(1-2):57–60. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02502-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02502-5)
21. Fitas R, Zerroual L, Chelali N, Djellouli B (2000) Thermal degradation of α - and β - PbO_2 and its relationship to capacity loss. *J Power Sources* 85(1):56–58. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00382-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00382-1)
22. Zerroual L, Fitas R, Djellouli B, Chelali N (2006) Relationship between water departure and capacity loss of α and β - PbO_2 using an all solid-state system: estimation of proton diffusion coefficient. *J Power Sources* 158(2):837–840. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.011>
23. Morales J, Petkova G, Cruz M, Caballero A (2006) Synthesis and characterization of lead dioxide active material for lead-acid batteries. *J Power Sources* 158:831–836
24. Yang S, Li R, Cai X, Xue K, Yang B, Hu X, Dai C (2017) Influence of hydrated PbO_2 content on the cycling performance of lead-acid batteries. *J Electrochem Soc* 164(9):A2007–A2011. <https://doi.org/10.1149/2.1261709jes>

Résumé :

Le dioxyde de plomb est préparé par voies chimique et électrochimique. L'échantillon préparé par voie chimique est plus amorphe et présente des particules de taille de cristallites plus petite par rapport à la variété électrochimique. L'analyse thermique et les techniques électrochimiques sont utilisées pour expliquer la différence de l'activité des deux variétés.

La mesure de la capacité que ce soit en mode galvanostatique ou en cyclagea montré que la variété électrochimique est plus active car l'eau de structure est répartie au sein des grains de PbO_2 d'une manière homogène et ordonnée ce qui facilite la diffusion du proton. En revanche, la répartition hétérogène et aléatoire de cette eau dans la structure de PbO_2 chimique limite la diffusion du proton et la capacité de la masse positive. C'est le point clé qui pourrait expliquer la différence dans l'activité électrochimique qui existe entre les deux variétés. La dégradation du phénol sur les deux poudres confirme la différence de l'activité entre les deux échantillons.

Mots clés : Accumulateur au plomb, dioxyde de plomb, capacité, Taille des grains. Structure d'eau.

Abstract:

Lead dioxide is prepared by chemical and electrochemical routes. The chemically prepared sample is more amorphous and has smaller crystallite size particles than the electrochemical variety. Thermal and electrochemical analysis are used to explain the difference in activity between the two varieties

Measuring capacity in galvanostatic or cycling mode has shown that the electrochemical variety is more active because the structural water is distributed within the PbO_2 grains in a homogeneous and orderly way. This facilitates the diffusion of the proton. On the other hand, the heterogeneous and random distribution of this water in the chemical PbO_2 structure limits the proton diffusion and the capacity of the positive mass. This is the key point that could explain the difference in the electrochemical activity that exists between the two varieties. The degradation of the phenol on both powders confirms the difference in the activity between the two samples.

Keywords : Lead acid battery, Lead dioxide . X-ray diffraction . Capacity . Crystallite size . Structural water.

خلاصة :

تم تحضير ثاني أكسيد الرصاص الكيميائي والكهروكيميائي. تكون العينة المحضرة كيميائياً أقل تبلور ولها جسيمات وحجم بلورات أصغر من الصنف الكهروكيميائي. يتم استخدام التحليل الحراري والتقنيات الكهروكيميائية لشرح الفرق في نشاط هذين النوعين.

أظهرت نتائج قياس السعة الكهربائية سواء في وضع الجلفانوستاتيك أو التدوير أن الصنف الكهروكيميائي أكثر نشاطاً لأن الماء الهيكلي يتم توزيعه في حبيبات PbO_2 بطريقة متجانسة ومنظمة تسهل انتشار البروتون. و من ناحية أخرى، فإن التوزيع غير المتجانس والعشوائي لهذه المياه في بنية PbO_2 الكيميائي يحد من انتشار البروتونات وقدرة الكتلة الإيجابية. هذه هي النقطة الأساسية التي يمكن أن تفسر الفرق في النشاط الكهروكيميائي الموجود بين النوعين. يؤكد تحليل الفينول على كلا النوعين الفرق في نشاط كل عينة .

الكلمات المفتاحية: المدخرة الحمضية الرصاصية ، ثاني أكسيد الرصاص، القدرة، السعة الكهربائية، حجم البلورات ، الماء الهيكلي.