

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Par

Latifa RAHMANI

THÈME

**Etude électrochimique du comportement des phases
 PbO_x ($x=1,33$ à $x=1,55$) en milieu aqueux**

Soutenue le 19 / 10 / 2019 devant le Jury:

Ahmed ZOUAOUI	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Rachid FITAS	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
Laid TELLI	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf M'Sila	Examineur
Amel MESSAI	M.C.A.	Univ. Abbas Lagrour Khenchela	Examineur
Ahmed BAHLOUL	M.C.A.	Univ. El Bachir El Ibrahimi B.B.A	Examineur
Malika FOUZIA	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
Ameur ZEGADI	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

Dédicaces

A la mémoire de mes parents et celle des personnes chères qui nous ont quittés ;

Toute ma famille : Frères et sœurs ;

Beaux frères et belles sœurs ;

Nièces et neveux ;

A la tante Saliha Chahmana qui m'a toujours comblée de son affection ;

A tous mes amis, en particulier Malika, Nadia, Bariza, Soumia, Dalila, Hayet et Mourad SAADALLAH ;

A Mr et Mme Chadli Abdelhafid, Assia ainsi que leurs enfants ;

A Mr et Mme Zegadi Mohamed et Djamila ainsi que leurs enfants.

Latifa....

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau des laboratoires :

- *Laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-Conducteurs*
- *Laboratoire d'énergétique et électrochimie du solide de l'université Ferhat Abbas de Sétif « LEES ».*
- *Laboratoire Lead-Acid Batteries Department (LABD), Institute of Electrochemistry and Energy Systems (IEES), Bulgarian Academy of Sciences (BAS)*

Je remercie infiniment mon directeur de thèse le Professeur Rachid Fitas, pour son permanent suivi, ses précieux conseils et ses fructueuses recommandations, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais remercier le Professeur Ahmed ZOUAOUI pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier le Professeur Laid TELLI d'avoir bien voulu participer au jury de la thèse.

Mes remerciements au Docteur Amel MESSAI d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie également le Docteur Ahmed BAHLOUL d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Je tiens aussi à remercier vivement le Docteur Malika FOUZIA d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeurs Larbi ZERROUAL, Djamila ABDI, Djahid ZEGADI de l'Université de Sétif et au Professeur A.MESSAI de l'Université de Khenchela.

Une triste pensée au feu Professeur Dimitri PAVLOV, ex directeur du laboratoire « CLEPS » de Sofia (Bulgarie) et tous mes remerciements à sa collaboratrice Docteur Milina MATRAKOVA, pour leur précieuse aide et collaboration.

Je remercie également tous mes collègues chercheurs des laboratoires de recherche de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser cette thèse.

L'impétrante Latifa RAHMANI

	Page
PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
Chapitre A1. GENERALITES SUR LE PLOMB ET SES OXYDES.	5
I/ LE PLOMB.	5
II/ LE PROTOXYDE DE PLOMB : PbO.	5
II-1) Le protoxyde de plomb	
II-2) Structures de PbO.	6
II-2-a) Structure de α -PbO (variété quadratique).	
II-2-b) Structure de β -PbO.	
III/ L'ORTHOPLOMBATE DE PLOMB : Pb ₃ O ₄ .	7
III-1) Structure du minium.	
IV/ LES OXYDES INTERMEDIAIRES : PbO _x .	7
IV-1) Obtention des oxydes intermédiaires.	7
IV-1-a) Obtention des oxydes intermédiaires par voie sèche	8
IV-1-b) Obtention des oxydes intermédiaires par voie humide	11
IV-2) Structure des oxydes intermédiaires PbO _x .	12
Chapitre A2. LE BIOXYDE DE PLOMB.	13
I/ INTRODUCTION.	13
II/ ORIGINE DE PbO ₂ .	
III/ PRODUCTION DE PbO ₂ .	
III-1) Le bioxyde de plomb PbO ₂	
IV/ STRUCTURE CRISTALLINE DE PbO ₂ .	14
IV-1) Structure orthorhombique de α -PbO ₂ .	15
IV-2) Structure quadratique de β -PbO ₂ .	16
V/ CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE PbO ₂ .	16
V-1) Formule chimique	17
VI) LOCALISATION DES PROTONS DANS PbO ₂ .	18
Chapitre A3. APERCU GENERAL SUR L'ACCUMULATEUR AU PLOMB.	21
I/ INTRODUCTION	
II/ TECHNOLOGIE DE FABRICATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB.	22
II-1) Préparation de la grille .	
II-2) Préparation de l'oxyde.	23
II-3) Préparation de la pâte non formée.	23
II-4) Empâtage des grilles.	25
II-5) Mûrissage des plaques .	
II-6) Formation des plaques.	26
II-7) Séchage.	
II-8) Montage.	
II-8-1) Ebarbage :	
II-8-2) Enveloppage	
II-8-3) C.O.S (Casting On the Strap)	27
II-8-4) Chaîne de production	
PARTIE B : TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	29
Chapitre B1. TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	29
I) ANALYSES THERMIQUES.	
I-1) Analyse thermogravimétrique.	
I-2) Analyse thermique différentielle.	
I-3) Estimation de l'énergie d'activation.	30
II) ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.	31
II-1) Principe.	

Sommaire

II-2) Loi de Bragg.	32
II-3) Calcul de la taille des cristallites.	33
III) ANALYSES MICROSCOPIQUES.	
III-1) Microscopie électronique à balayage	
IV) METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DE LA MASSE ACTIVE.	
IV-1) Détermination de PbO ₂ dans les plaques positives.	34
IV-2) Détermination des sulfates dans les plaques positives.	
IV-3) Détermination de Pb libre dans les plaques non formées	
IV-4) Détermination de PbO dans les plaques non formée	
IV-5) Détermination des sulfates dans les plaques non formées	35
V) CARACTERISATION ELECTRIQUE.	35
V-1) Etude de la conductivité.	
V-1-a) Principe	
V-1-b) Méthode du calcul de la résistance.	
VI) SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	36
VI-1) Principe.	
VI-2) Cas des systèmes à insertion.	
Chapitre B2. METHODES ELECTROCHIMIQUES.	38
I) ETUDE DES DECHARGES INTENSIOSTATIQUES.	38
II) COULOMETRIE .	38
II-1) Principe.	
II-2) Calcul du nombre d'électrons échangés.	
III) TECHNIQUE GALVANOSTATIQUE DIFFERENTIELLE.	39
IV) DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU PROTON.	41
IV-1) Introduction.	
V) VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE.	42
V-1) Principe	
V-2) Dispositif expérimental.	
V-3) Les différents types de mécanisme électrochimique.	
V-4) Expressions mathématiques.	43
PARTIE C : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	45
Chapitre C1 : PREPARATION ET IDENTIFICATION DES OXYDES INTERMEDIAIRES DE PbO₂.	45
I/ PREPARATION DE L'ECHANTILLON MERE.	
I-1/ Préparation de l'échantillon mère	
I-2/ Analyse par diffraction des rayons X	
I-3/ Analyse thermique	46
II/ PREPARATION DES OXYDES INTERMEDIAIRES.	48
II-1/ Calcul du rapport O/Pb.	
II-2/ Identification des structures des oxydes intermédiaires.	
Chapitre C2 : OBTENTION DES ECHANTILLONS DE PbO₂ A PARTIR DES OXYDES INTERMEDIAIRES ET LEURS CARACTERISATIONS PHYSIQUES.	53
I/ COMPORTEMENT OXYDES INTERMEDIAIRES PbO _{1,55} , PbO _{1,44} ET PbO _{1,33} EN MILIEU SULFURIQUE.	53
II/ OBTENTION DES NOUVELLES PHASES A PARTIR DES OXYDES INTERMEDIAIRES.	53
III/ IDENTIFICATION DES ECHANTILLONS PAR DIFFRACTION DE RAYONS X	53
IV/ CARACTERISATION	55
IV-1) Calcul de la taille des grains	55
IV-2) Caractérisation microscopique par le MEB.	56

Chapitre C3 : ANALYSES CHIMIQUE THERMIQUE ET FORMALISME DES NOUVEAUX ECHANTILLONS DE PbO₂.	59
I/ ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE PbO ₂	59
Détermination de la teneur des Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ et Pb _{Total} dans PbO ₂ .	
I-1/ Détermination du Pb ⁴⁺ dans PbO ₂ par analyse chimique	
I-2/ Détermination du Pb _{Total} dans PbO ₂ par analyse thermogravimétrique	60
II/ ANALYSE THERMIQUE DES ECHANTILLONS.	60
III/ DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLE DE H ₂ O DE SURFACE ET DE OH ⁻ DE STRUCTURE.	62
IV/ CONCLUSION ET FORMALISME PROPOSE.	64
 PARTIE D : ETUDE DU MECANISME DE REDUCTION DES ECHANTILLONS DE PbO₂ EN MILIEU SULFURIQUE.	 65
Chapitre D1. ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE EN ELECTRODES SEPARÉES	65
I / INTRODUCTION.	
II/ ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE EN ELECTRODES SEPARÉES.	66
II-1) Montage utilisé.	
II-2) Résultats expérimentaux et interprétations.	68
III/ ETUDE THERMODYNAMIQUE	70
IV/ ETUDE CAPACITIVE	71
IV-1) Evolution de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant.	
 Chapitre D2 : ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS	 75
I/ EVALUATION DE LA CHUTE OHMIQUE ET LA RESISTANCE INTERNE DE L'ELECTRODE.	75
II/ INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LA CHUTE OHMIQUE.	78
III/ ETUDE DE LA CONDUCTIVITE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.	82
III-1/ Mesure de la conductivité	
III-2) Spectroscopie d'impédance électrochimique.	83
III-3) Etude de la conductivité de la masse active issue des oxydes intermédiaires.	83
IV/ Conclusion	87
 PARTIE E : ESTIMATION PAR VOLTAMPEROMETRIE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE H⁺ ET DE LA CAPACITE DE DECHARGE DE PbO₂.	 88
Chapitre E1. ESTIMATION PAR VOLTAMPEROMETRIE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE H⁺ DANS PbO₂	88
I/ INTRODUCTION.	
II/ ETUDE EXPERIMENTALE.	
II-1) Résultats expérimentaux	
II-2) Types de mécanisme électrochimique.	89
II-2-1) Variations de I _{pic} = f(v ^{1/2}).	90
II-2-2) Variations de E _{pic} = f(log v).	
II-2-3) Process électrochimique.	
III/ ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE H ⁺ .	91
III-1) Introduction	
III-2) Estimation du coefficient de diffusion.	92
III-3) Interprétation des résultats	94
III-4) Conclusion	96
 Chapitre E2. ESTIMATION DE LA CAPACITE DE PbO₂ PAR VOLTAMPEROMETRIE	 97
I/ INTRODUCTION	97
II/ EVALUATION DE LA CAPACITE DE DECHARGE.	97

Sommaire

III/ INTERPRETATION DES RESULTATS.	98
IV/ TAUX D'UTILISATION DE LA MASSE ACTIVE.	99
V/ MECANISME DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE.	101
VI/ CONCLUSION.	102
CONCLUSION	103
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	106
ANNEXES	114
PUBLICATIONS	
I/ PUBLICATION AJSE	125
II/ PUBLICATION ELEKTROKHIMIA	132

a) Liste des figures

- Figure A1: Structure de α -PbO.
Figure A2 : Structure de β -PbO].
Figure A3: Structure de Pb_3O_4 .
Figure A4 : Thermo gramme de PbO_2 .
Figure A5 : Analyse thermique différentielle de PbO_2 .
Figure A6 : Positionnement des groupements Pb-O dans la maille de α - PbO_2 .
Figure A7: α - PbO_2 structure orthorhombique
Figure A8 : Positionnement des groupements Pb-O dans la maille de β - PbO_2 .
Figure A9 : β - PbO_2 : structure quadratique
Figure A10: Schéma de la structure de α - PbO_2 dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb].
Figure A11: Schéma de la structure de α - PbO_2 dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb.
Figure A12: Localisation du proton dans la maille de α - PbO_2 .
Figure A13: Localisation du proton dans la maille de β - PbO_2 .
Figure A14 : La forme de la grille
Figure A15: Les différents composants d'un accumulateur au plomb.
Figure A16 : Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie
- Figure B1: Exploitation d'un pic exothermique
Figure B2 : Etablissement de la loi de Bragg.
Figure B3 : Diagrammes simulés d'impédance dans le cas d'une électrode à insertion.
Figure B4 : Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps (à potentiel imposé)
Figure B5 : Décharge intensiostatique intermittente
- Figure C1 : spectre DRX de la variété PbO_2 frais
Figure C2: Courbe de dégradation thermique de A- PbO_2 .
Figure C3: Trois zones de température de dégradation thermique de A- PbO_2 .
Figure C4: Evolution du rapport O/Pb en fonction de la température de chauffe A- PbO_2 .
Figure C5: Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) de A- PbO_2 .
Figure C6: Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de A- PbO_2 et des oxydes intermédiaires .
Figure C7: Spectres de diffraction R.X des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.
Figure C8: Images microscopiques des cristaux de l'échantillon **A**.
Figure C9: Images microscopiques des cristaux de l'échantillon **B**.
Figure C10: Images microscopiques des cristaux de l'échantillon **C**.
Figure C11: Images microscopiques des cristaux de l'échantillon **D**.
Figure C12: Histogrammes de la perte de masse
Figure C13: Variation de la perte de masse sous effet thermique
Figure C14 : Valeurs en pourcentage d'eau physisorbée et chimisorbée
- Figure D1: Electrode de travail .
Figure D2: courbes de décharge des échantillons **A** et **B** pour $\hat{I} = -10 \text{ mA/cm}^2$
Figure D3: courbes de décharge des échantillons **C** et **D** pour $\hat{I} = -10 \text{ mA/cm}^2$
Figure D4 : variation de la perte d'eau en fonction de la température pour les échan.**A** et **B**
Figure D5 : Courbes de décharges à différentes densités de courant cathodique de l'échan. **A**.
Figure D6 : Courbes de décharges à différentes densités de courant cathodique de l'échan.**B**.
Figure D7 : Courbes de l'évolution de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant des échantillons **A** et **B**
Figure D8 : Courbes de l'évolution de la perte de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant des échantillons **A** et **B**
Figure D9 : Courbes de l'évolution de la perte de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant des échantillons **A** et **B**

- Figure D10: Evaluation de la chute ohmique.
- Figure D11: Evaluation de la chute ohmique des quatre échantillons **A**, **B**, **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 .
- Figure D12: Evaluation de la chute ohmique des échantillons **A** et **B** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 .
- Figure D13: Evaluation de la chute ohmique des échantillons **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 .
- Figure D14: Histogramme de la chute ohmique des échantillons **A**, **B**, **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 .
- Figure D15: Courbes de décharge pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon **A**.
- Figure D16: Courbes de décharge pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon **B**.
- Figure D17: Evolution de la chute ohmique pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon **A**.
- Figure D18: Evolution de la chute ohmique pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon **B**.
- Figure D19: Evaluation de la chute ohmique pour les échantillons **A** et **B** pour différentes densités de courant de décharge.
- Figure D20: Evaluation de la résistance interne des échantillons **A** et **B** pour différentes densités de courant de décharge.
- Figure D21: Evaluation de la conductivité pour les échantillons **A** et **B** pour différentes densités de courant de décharge.
- Figure D22 : Diagramme de Nyquist des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.
- Figure D23 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon **A**.
- Figure D24 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon **B**.
- Figure D25 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon **C**.
- Figure D26 : Diagramme de Nyquist pour l'échantillon **D**.
- Figure D27 : Histogramme des conductivité des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.
-
- Figure E1: Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de l'échantillon **A**
- Figure E2: Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de l'échantillon **B**.
- Figure E3: Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de l'échantillon **C**.
- Figure E4: Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de l'échantillon **D**
- Figure E5: Variation de I_{pic} en fonction de $V^{1/2}$
- Figure E6: Variation de E_{pic} en fonction de $\log V$
- Figure E7: Variations de $K(\Lambda, \alpha)$ avec Λ , pour différentes valeurs de α .
- Figure E8: Variation du coefficient de diffusion D_{H^+} en fonction de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ dans le cas des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.
- Figure E9 : Schéma montrant le rôle de chaque type d'eau
- Figure E10: l'aire du voltamogramme
- Figure E11: Influence de la vitesse de balayage sur la capacité des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.
- Figure E12: Variation du potentiel en fonction du coefficient d'utilisation des différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, à vitesses de balayage : $V= 5\text{mV/S}$.
- Figure E13: Variation du potentiel en fonction du coefficient d'utilisation des différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, à vitesses de balayage : $V= 25\text{mV/S}$.
- Figure E14: Variation du potentiel en fonction du coefficient d'utilisation des différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, à vitesses de balayage: $V= 50\text{mV/S}$.
- Figure E15: Variation du potentiel en fonction du coefficient d'utilisation des différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, à vitesses de balayage : $V= 100\text{mV/S}$.
- Figure E16: Profil de concentration à l'interface pour : vitesses de balayage élevées (a), vitesses de balayage faibles (b).
- Figure E17: Représentation schématique de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ (projection dans le plan (100))
- Figure E18 : Structure des zones de la masse active.

b) Liste des tableaux

Tableau Ia : Décomposition thermique de α -PbO₂.

Tableau IIa : Décomposition thermique de β -PbO₂.

Tableau IIIa: Différentes phases d'oxydes intermédiaires obtenus par décomposition thermique de PbO₂.

Tableau IVa : Données cristallographiques de certains oxydes intermédiaires.

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

Tableau VIa : Répartition des additifs au niveau des plaques positives et négatives.

Tableau Ic: Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche ASTM n° 25-447 correspondantes à la variété β -PbO₂.

Tableau IIc: Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche ASTM n° 11-549 correspondantes à la variété α -PbO₂.

Tableau IIIc: Composition de la phase des différents oxydes intermédiaires.

Tableau IVc: Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles des fiches ASTM n° 25-447, n° 11-549 et 36-1461 correspondantes respectivement aux variétés β -PbO₂, α -PbO₂ et PbSO₄.

Tableau Vc: Valeur de la taille des grains des échantillons **A** et **B**

Tableau VIc: Différents pourcentages des Pb_{Total}, Pb⁴⁺ et Pb²⁺.

Tableau VIIc: Quantités d'eau physisorbée et chimisorbée dans les échantillons **A** et **B**.

Tableau VIIIc: Tableau récapitulatif des résultats des analyses.

Tableau Id : Pourcentage des eaux

Tableau IId : Valeurs des pentes des droites perte de capacité en fonction des \hat{I} .

Tableau IIId: Valeurs de la chute ohmique et la résistance interne r des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, pour une densité de courant de décharge égale à **-10mA/cm²**.

Tableau IVd: Valeurs de la chute ohmique, résistance interne et la conductivité dans le cas de l'échantillon **A**.

Tableau Vd: Valeurs de la chute ohmique, résistance interne et la conductivité dans le cas de l'échantillon **B**.

Tableau VIId: Valeurs de la résistance de transfert de charge.

Tableau VIIId: Valeurs de résistance au transfert de charge.

Tableau Ie: Valeurs des pentes des droites de i_{pic} en fonction de $V^{1/2}$ des différents échantillons.

Tableau Iie: Valeurs du coefficient de diffusion du proton D_{H^+} en fonction de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ des différents échantillons.

Tableau IIie: Valeurs du coefficient de diffusion D_{H^+} pour chaque valeur de la constante $K(\Lambda, \alpha)$

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 thermio-gravimétrique.

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.

INTRODUCTION ET BUT DE TRAVAIL.

La consommation d'énergie ne cesse de croître dans le monde et le besoin énergétique est actuellement prélevé dans les réserves mondiales des énergies fossiles (hydrocarbures, charbon, etc..) qui sont épuisables.

Actuellement, différentes voies de production de l'énergie électrique sont en service (nucléaire) ou en cours d'étude (solaire, éolienne,...). Facilement transportable, l'énergie électrique n'est pas aisément stockable et le rendement énergétique charge-décharge est très faible. Le stockage est et sera une des priorités de la recherche dans l'avenir.

Une des solutions de stockage de l'énergie électrique réside dans l'utilisation des générateurs électrochimiques qui ont la possibilité de produire de l'énergie électrique à partir d'une énergie chimique.

Pour des raisons de sécurité, de qualité de service, mais aussi de coût, de nombreux domaines d'application exigent la disposition d'une source d'énergie à faible densité massique, indépendante et fiable.

Parmi les choix possibles, l'accumulateur au plomb est un système de stockage particulièrement intéressant. Son avantage réside dans le fait qu'il peut être rechargé et qu'il est en mesure de fournir une puissance nettement supérieure à celle d'une batterie rechargeable ordinaire.

Déjà 157 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la grande maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97%.

L'accumulateur au plomb (la batterie) s'est amélioré au fil des années et continuera de l'être, pour répondre aux différentes applications dans le domaine de stockage et de conversion de l'énergie.

Aujourd'hui il existe non pas un seul type d'accumulateur au plomb, mais différentes technologies se sont développées notamment dans le domaine de démarrage, de traction et du stationnaire.

Les accumulateurs existants et qui utilisent des électrolytes aqueux présentent beaucoup d'inconvénients du fait de leur faible énergie massique (30 à 50 Wh/Kg) et de leur domaine de stabilité électrochimique restreint. L'accumulateur au plomb en comparaison avec les autres

accumulateurs reste de nos jours le plus utilisé grâce à son faible coût, ses performances électrochimiques et sa simple technologie.

L'accumulateur qu'on utilise dans un véhicule, est constitué par une série de cellules qui sont réalisées à partir de deux plaques en plomb. Une de ces deux plaques, la plaque positive, est recouverte d'une couche de bioxyde de plomb

Le bioxyde de plomb (PbO_2) est utilisé dans l'accumulateur au plomb depuis 157 ans (en 1860) par G. Planté. Le PbO_2 est l'une des matières premières les plus importantes dans la mesure où sa quantité et ses propriétés déterminent la capacité électrique de l'accumulateur au plomb.

Le PbO_2 reste l'énigme jusqu'à nos jours quant à son comportement dans le mécanisme de réduction. En milieu sulfurique, les études sont souvent contradictoires, pour les uns la première étape est une réaction en phase solide mettant en jeu l'insertion du proton, pour les autres elle consiste en une réduction superficielle de PbO_2 par les protons.

Le bioxyde de plomb est l'élément clé et le point faible de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Ses propriétés de texture et de structure influent considérablement sur les performances de la batterie. Deux formes de PbO_2 sont présentes dans la plaque positive : α - PbO_2 qui a une structure orthorhombique et β - PbO_2 qui cristallise dans une structure tétragonale. La présence de l'une ou l'autre de ces variétés de bioxydes dans des proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α/β - PbO_2 existant dans cette plaque. Le bioxyde de plomb a une conductivité électrique semblable à celle des métaux. La phase α possède une bonne conductivité électrique en comparaison avec β - PbO_2 . Cette dernière présente par contre la meilleure capacité de décharge.

Selon la littérature, la phase α - PbO_2 est obtenue par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté. D'autres travaux montrent qu'elle est le résultat d'une réaction d'oxydation de plomb (II) qui a lieu à l'intérieur des pores basiques de la masse. Quant au mécanisme de formation de la phase β - PbO_2 , la majorité des chercheurs ayant travaillé la question, supposent que cette phase est obtenue par conversion de $PbSO_4$ en milieu acide.

De ces constats, débutent alors nos recherches visant une meilleure compréhension dans un premier temps sur la synthèse de nouveaux matériaux d'électrodes particulièrement la masse active positive PbO_2 issus de différents oxydes intermédiaires stables à savoir $PbO_{1,55}$, $PbO_{1,44}$ et $PbO_{1,33}$; puis les performances électrochimiques telles que la capacité des

décharges, le coefficient d'insertion du proton (D_{H^+}) dans la maille de PbO_2 , les caractéristiques électriques : les différentes chutes ohmiques, le temps de réponse après des décharges intermittentes etc..

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à étudier le mécanisme de réduction d'un nouveau matériau d'électrode positive (PbO_2), issu à partir des oxydes de plomb intermédiaires stables. Ces derniers sont synthétisés par dégradation thermique de la plaque positive des batteries usées.

La réduction de ce nouveau matériau d'électrode positive se fait en milieu sulfurique, c'est-à-dire dans les conditions normales de fonctionnement de la batterie.

Dans un premier temps, l'étude porte sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique du nouveau matériau, dans un deuxième temps sur le mécanisme de réduction en électrode séparée, voir même les performances capacitatives charges-décharges en milieu sulfurique.

Ce travail de thèse comporte quatre parties: la première partie agencée en trois chapitres est consacrée à une étude bibliographique détaillée sur le plomb et ses oxydes intermédiaires dans le chapitre A1. Dans le chapitre A2, la synthèse et les caractérisations physico-chimiques de PbO_2 en accordant un intérêt particulier aux modèles d'écritures des deux variétés α et β - PbO_2 , dans le chapitre A3, nous présentons la chronologie de développement de l'accumulateur au plomb et le process technologique de fabrication appliqué par l'entreprise publique ENPEC (Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie) sis à Sétif.

La partie B est consacrée à la description des méthodes expérimentales et les techniques de caractérisations physico-chimiques d'analyseet électrochimiques mises en œuvre pour caractériser lamasse positive synthétisée.

La préparation de nos échantillons et leurs caractérisation font l'objet de la troisième partie (partie C). Dans cette partie, nous aborderons la caractérisation physico-chimique des oxydes intermédiaires stables $PbO_{1,55}$, $PbO_{1,44}$ et $PbO_{1,33}$ et les différentes variétés de PbO_2 synthétisées à partir des oxydes intermédiaires stables avec la mise en évidence de la nature et la quantité des espèces hydrogénées.

L'influence de ces espèces hydrogénées sur la cinétique électrochimique (étude de la capacité électrique et coefficient de diffusion du proton) en milieu sulfurique est abordée dans la partie D. En nous appuyant sur ces résultats nous proposons dans la partie E un mécanisme d'insertion protonique grâce à une étude en électrode séparée, et nous concluons sur le rôle

des différentes espèces hydrogénées sur le mécanisme de réduction des différentes variétés de PbO₂ synthétisées.

La dernière partie de cette thèse est consacrée à la conclusion générale qui englobe les discussions des différents résultats obtenus.

PARTIE A: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

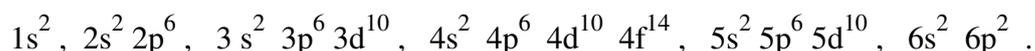
Chapitre A1.

GENERALITES SUR LE PLOMB ET SES OXYDES.

I/ LE PLOMB.

Le plomb est l'élément chimique de numéro atomique 82, de symbole Pb. C'est un membre du groupe des cristallogènes.

Dans le tableau périodique, il se classe dans le groupe IV avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain. Il occupe la 82ème case. Sa configuration électronique est la suivante:



Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2 et +4. La valence +1 quelquefois signalée (sous oxyde Pb_2O et ses dérivés, halogénures, sulfates) n'a jamais été confirmée [1].

Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 . De nombreux auteurs ont signalés d'autres oxydes appelés les oxydes intermédiaires ou les métaplombates non stœchiométriques, dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO_2) et +8/3 (Pb_3O_4).

II/ LE PROTOXYDE DE PLOMB : PbO .

II-1) Le protoxyde de plomb

Conformément à la nomenclature internationale, le protoxyde de plomb ou monoxyde de plomb (PbO) existe sous deux formes polymorphes : on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune.

L'obtention du protoxyde de plomb sous forme de poudre cristalline se fait par chauffage plomb en présence d'air.

A 488,5 °C, il subit une transformation polymorphique, il passe de la structure quadratique α - PbO à la structure orthorhombique β - PbO qui reste stable aux températures supérieures à 488.5 °C [2].

La transformation par refroidissement de β - PbO en α - PbO (β - $PbO \rightarrow \alpha$ - PbO) est très lente. La variété β - PbO reste à l'état métastable dans un large domaine de température[3].

II-2) Structures de PbO.

II-2-a) Structure de α -PbO (variété quadratique).

Sur la figure A2, on représente la structure de α -PbO. C'est un treillis de couches perpendiculaires à l'axe c. A chaque atome de plomb est lié à quatre atomes d'oxygène en formant une pyramide à base carrée. Chaque oxygène est entouré tétraédriquement par quatre atomes de plomb. Les distances Pb-O sont 2,30 Å dans les plans et de 4,31 Å entre les plans.

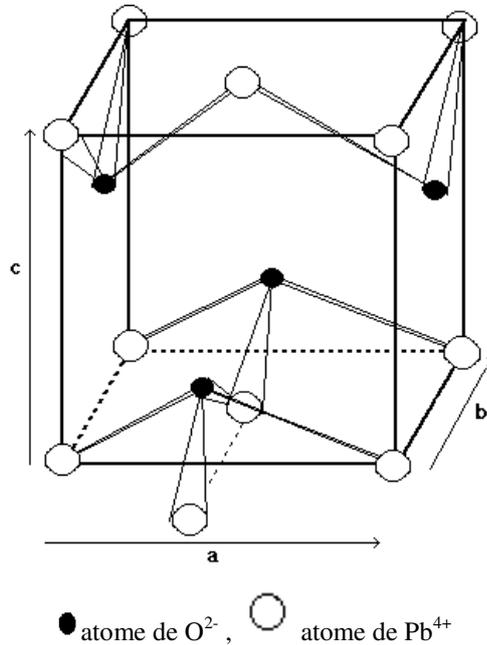


Figure A1: Structure de α -PbO. Ref [1].

II-2-b) Structure de β -PbO.

Sur la figure A3, on représente la structure de β -PbO. Dans cette structure les chaînes Pb-O sont parallèles à l'axe a, par contre une succession de couches d'atomes de plomb et d'oxygène sont perpendiculaires à l'axe c.

Une pyramide à base carrée déformée est constituée par chaque atome de plomb qui est lié à quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de plomb constituant un tétraèdre déformé. Selon Garnier [1], les distances Pb-O dans une couche sont les suivantes : 2,21 Å, 2,22 Å, 2,48 Å et les distances Pb-O entre les couches valent 3,81 Å.

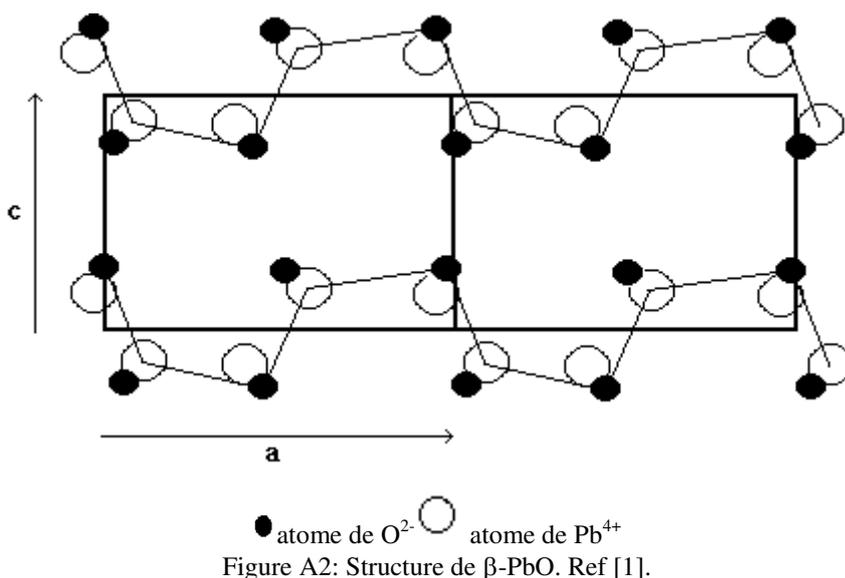


Figure A2: Structure de β -PbO. Ref [1].

Remarque

Les deux oxydes α et β -PbO sont instables et réagissent en solution selon :



III/ L'ORTHOPLOMBATE DE PLOMB: Pb_3O_4 .

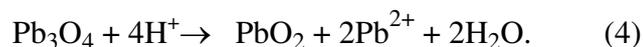
L'orthoplombate de plomb est commercialisé en Europe sous le nom de minium. Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le minium ou est un composé défini de couleur rouge. C'est un oxyde mixte de formule $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$.

Selon P. Garnier et ses collaborateurs [1]. Le Pb_3O_4 se décompose à 500 °C et fond à 830°C.

L'obtention du minium se fait par oxydation du plomb à l'air libre dès la température de fusion. Par la chaleur, il se décompose 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 :



Avec l'acide nitrique, le minium se transforme en un mélange des deux variétés α et β - PbO_2 , et leur proportion varie selon la concentration en acide[4].

III-1) Structure du minium.

La figure A4 représente la projection de la structure du minium parallèlement à l'axe c.

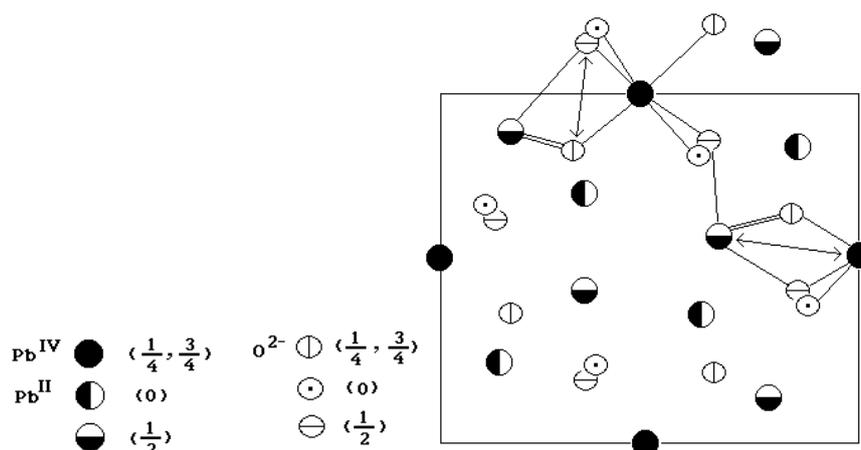


Figure A3: Structure de Pb_3O_4 . Ref [1].

Les ions Pb^{IV} sont au centre des octaèdres presque réguliers formés de six ions O^{2-} distants de 2,20 Å et 2,13 Å. Ces octaèdres ont en commun des arêtes opposées et forment des chaînes parallèles à l'axe c. La cohésion entre ces chaînes est maintenue à l'aide des ions Pb^{II} qui sont liés à quatre ions O^{2-} distants de 2,215 Å, 2,33 Å et 2,73 Å.

IV/ LES OXYDES INTERMEDIAIRES : PbO_x .

IV-1) Obtention des oxydes intermédiaires.

La composition des oxydes intermédiaires de plomb ne répond pas à celle des oxydes connus PbO_2 (oxyde de plomb), Pb_3O_4 (minium), PbO , ce qui a fait l'objet au début de ce siècle de plusieurs recherches [5-7].

On prépare ces oxydes intermédiaires de plomb soit :

- Par décomposition sous l'effet de la chaleur (voie sèche).
- Par oxydation de sels de plomb (voie humide).

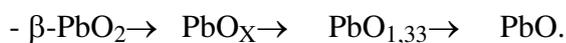
IV-1-a) Obtention des oxydes intermédiaires par voie sèche

P.Chartier [8] a montré par décomposition thermique de la variété $\beta\text{-PbO}_2$, le domaine d'existence de ces oxydes intermédiaires.

L'Analyse thermogravimétrie ATG (thermogramme de la figure A4) et l'analyse thermique différentielle ATD (figure A5) de la variété $\beta\text{-PbO}_2$ montrent que dans la zone de température :

- De l'ambiante à 300°C un pic endothermique très aplati qui atteste le départ de l'eau d'hydratation.

- Entre 300 et 700°C, on observe t Trois transitions endothermiques qui correspondent respectivement au changement de phases suivantes :



- Au-delà de 850°C, la fusion du PbO se traduit par un pic très marqué.

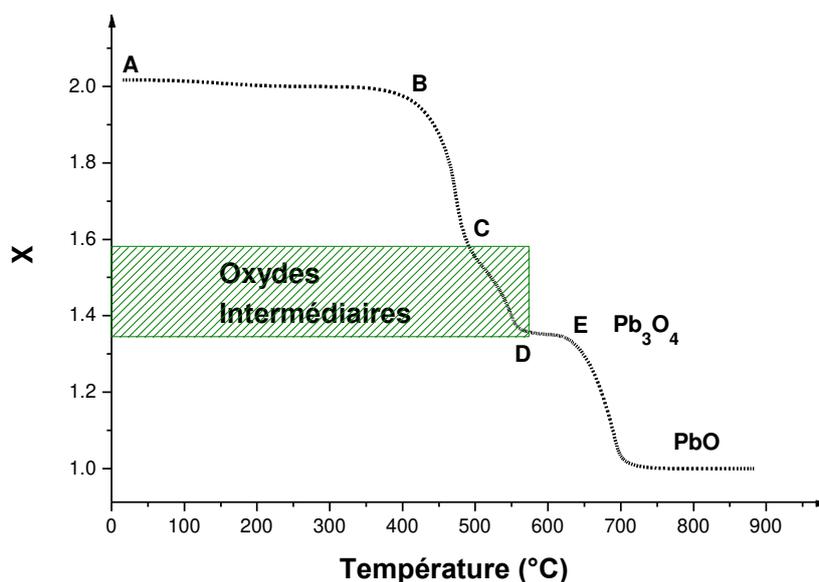


Figure A4: Thermo gramme de PbO_2 . Ref [8].

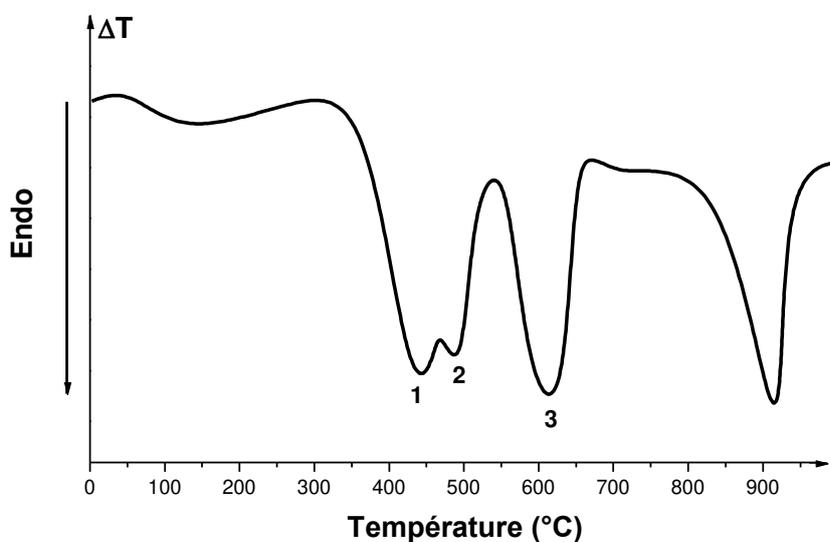


Figure A5: Analyse thermique différentielle de PbO_2 . Ref [8].

Sur la figure A5, on remarque que les deux premières transitions (1) et (2) se produisent dans un interval étroit de température, ainsi les oxydes intermédiaires se transforment en Pb_3O_4 .

D'après Bystrom [9] il s'agit de deux phases dont les domaines d'homogénéité s'étendent :

- entre $PbO_{1,66}$ et $PbO_{1,50}$ pour α - PbO_X et
- entre $PbO_{1,47}$ et $PbO_{1,51}$ pour β - PbO_X .

Les travaux de Gillibrand et Halliwell [10] montrent dans les tableaux Ia et IIa : l'existence des trois oxydes intermédiaires très stables à savoir $PbO_{1,55}$, $PbO_{1,44}$, et $PbO_{1,33}$ obtenus par décomposition thermique des variétés électrochimiques α ou β - PbO_2 .

	Maximum du 1er Pic.	Maximum du 2ème Pic.	Fin du 3ème Pic	Maximum du 4ème Pic.
Température maximale °C.	400	470	550	610
% Pb^{4+}	58,3	39,6	29,9	0
Composition.	$PbO_{1,66}$	$PbO_{1,44}$	$PbO_{1,33}$	PbO
Phase	Pseudo-cubique α - PbO_X	Pseudo-cubique β - PbO_X	Pseudo-tétraogonal Pb_3O_4	PbO jaune avec une petite quantité de PbO rouge

Tableau Ia: Décomposition thermique de α - PbO_2 .

	Maximum du 1er Pic.	Maximum du 2ème Pic.	Fin du 3ème Pic	Maximum du 4ème Pic.
Température maximale °C.	380	400	420	600
% Pb^{4+}	47,4	38,7	29,9	0
Composition.	$PbO_{1,53}$	$PbO_{1,43}$	$PbO_{1,33}$	PbO
Phase	Pseudo-cubique α - PbO_X	Pseudo-cubique β - PbO_X	Pseudo-tétraogonal Pb_3O_4	PbO jaune

Tableau IIa: Décomposition thermique de β - PbO_2 .

Selon les travaux de Butler et Copp [11], la décomposition de β - PbO_2 à l'air entraîne deux phases dont la composition est voisine pour α - PbO_X à celle de $PbO_{1,57}$ et pour β - PbO_X à celle de $PbO_{1,50}$.

Les structures cristallines de ces deux oxydes sont très semblables, ce qui expliquerait que de nombreux auteurs n'aient trouvé qu'un seul oxyde intermédiaire.

Le tableau IIIa rassemble les différents composés qui ont été avancés pour les différents auteurs ayant traité ce sujet.

	Phases	Domaine d'homogénéité	Références
Phases supérieures	Pb ₅ O ₈ (PbO _{1.60})	stœchiométrique.	[12,13]
	Pb ₁₂ O ₁₉ (PbO _{1.58})	stœchiométrique.	[14,15]
	Pb ₇ O ₁₁ (PbO _{1.57})	1,00 ~ 1,57.	[16,17]
	Pb ₂ O ₃ (PbO _{1.50})	stœchiométrique	[18]
	α- PbO _X	1,66 ~ 1,50	[19]
	α- PbO _X	~ 1,60	[20]
	α- PbO _X	1,57 ~ 1,55	[21-25]
Phases inférieures	Pb ₁₂ O ₁₇ (PbO _{1.41})	stœchiométrique	[14]
	β- PbO _X	1,47 ~ 1,50	[19]
	β- PbO _X	~ 1,40	[20]
	β- PbO _X	1,41 ~ 1,33	[21-25]

Tableau IIIa: Différentes phases d'oxydes intermédiaires obtenus par décomposition thermique de PbO₂.

IV-1-b) Obtention des oxydes intermédiaires par voie humide

Vu les difficultés et les mauvais rendements, la préparation des oxydes intermédiaires de plomb par voie humide a été abandonnée, On les prépare par voie sèche, soit par décomposition thermique de PbO₂, soit par oxydation du PbO.

Les oxydes intermédiaires de plomb par voie humide sont préparés :

- Le $\text{PbO}_{1,50} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparée en mélangeant des solutions de plombites et de plombates [26]. Il est aussi préparé en oxydant par l'eau de brome une solution alcaline saturée par le monoxyde de plomb [27].

- le $\text{PbO}_{1,40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparée par action de H_2O_2 sur une solution de plombite alcalin [28].

- Le $\text{PbO}_{1,33}$ composé jaune flocculent a été déposé par F.Jirsa [29] sur des électrodes de palladium en électrolysant en courant alternatif des solutions de plombites de potassium

IV-2) Structure des oxydes intermédiaires PbO_x .

Le tableau IVa regroupe les données cristallographiques des différents oxydes.

β - PbO_2 quadratique.	a = 4,955 Å c = 3,383 Å	[11,30]
α - PbO_2 orthorhombique.	a = 4,977 Å b = 5,948 Å c = 5,444 Å	[23]
α - PbO_2 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}(\text{PbO}_{1,58})$. monoclinique.	a = 7,72 Å b = 10,81 Å c = 11,48 Å $\beta = 88^\circ 68'$	[9, 23,24]
Pb_2O_3 ($\text{PbO}_{1,50}$), monoclinique.	a = 7,006 Å b = 5,632 Å c = 3,909 Å $\beta = 82^\circ 19'$	[15,23]
β - PbO_x , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ ($\text{PbO}_{1,57}$), orthorhombique	a = 7,78 Å b = 10,98 Å c = 15,28 Å	[9,24]
Pb_3O_4 ($\text{PbO}_{1,33}$), quadratique.	a = 8,788 Å c = 6,551 Å	[9,24]
β - PbO , orthorhombique.	a = 5,476 Å b = 4,743 Å c = 5,876 Å	[15]
α - PbO , quadratique.	a = 3,972 Å c = 5,023	[9]

Tableau IVa: Données cristallographiques de certains oxydes intermédiaires.

Chapitre A2.

LE BIOXYDE DE PLOMB.

I/ INTRODUCTION.

Pour ses qualités de service dans de nombreux domaines d'application, et pour des raisons de coût, le bioxyde de plomb a fait et reste encore à faire l'objet de nombreux travaux de recherche.

Il trouve beaucoup d'applications lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode inerte dans plusieurs processus anodiques.

Le bioxyde de plomb a une importance capitale lorsqu'on l'utilise à l'échelle industrielle comme masse active dans les accumulateurs au plomb.

Depuis 1859, date de l'invention de l'accumulateur au plomb par le français Gaston Planté, et pourtant, loin d'être un produit suranné, le bioxyde de plomb continue de faire l'objet de diverses recherches surtout comme masse active dans les électrodes des générateurs.

II/ ORIGINE DE PbO₂.

Le bioxyde de plomb est un oxyde de plomb, Le plomb relativement abondant dans la croûte terrestre est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés. En dépit de sa haute toxicité, et grâce probablement à sa facilité d'extraction, à sa grande malléabilité et à son bas point de fusion, il a été fréquemment utilisé lors de l'âge du bronze, durci par de l'antimoine et de l'arsenic. Il est connu depuis plus de 5000 ans.

III/ PRODUCTION DE PbO₂.

On l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique. La structure orthorhombique de α -PbO₂ a été découverte en 1950 et préparée pour la première fois par Katz[30] puis identifiée par Kondrachov *et al.*[31] 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.

III-1) Le bioxyde de plomb PbO₂

La valence du plomb dans PbO₂ est + 4, il se trouve sous deux formes allotropiques :

- a) Orthorhombique (α -PbO₂)
- b) Quadratique (β -PbO₂).

Le PbO₂ possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, c'est un semi-conducteur de type-n [32], avec une bande interdite de 1,5 eV. W. Mindt [33] a montré que la concentration des porteurs de charges pour α -PbO₂ est plus grande que celle pour β -PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β -PbO₂.

Palmoer [2] a mesuré la résistivité de β -PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20 °C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Thomas [34] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose en minium Pb₃O₄ dès 400 °C sous pression d'oxygène d'une atmosphère, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [35].

La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxydes dans les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive [36].

Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α -PbO₂/ β -PbO₂ existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α -PbO₂ est un bon conducteur électronique et que β -PbO₂ l'est beaucoup moins, par contre il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase α -PbO₂.

Les deux variétés α -PbO₂ et β -PbO₂ présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de α -PbO₂ 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 -PbO₂ [37].

IV/ STRUCTURE CRISTALLINE DE PbO₂.

Il existe sous deux formes cristallines distinctes :

- La première orthorhombique est appelée α -PbO₂.
- La seconde quadratique qui a été identifiée depuis longtemps sous le nom d'oxyde puce ou β -PbO₂.

Les structures cristallographiques des variétés α et β -PbO₂ ont été étudiées par de nombreux auteurs aussi bien par diffraction des rayons X [9,25,38] ou par diffraction neutronique [39,40,41].

Les deux structures présentent un même motif de base qui consiste en un octaèdre [PbO₆]. Au centre de cet octaèdre on trouve un ion Pb⁴⁺. Cet octaèdre est coordonné octaédriquement à six ions O²⁻, chaque ion O²⁻ est au sommet de l'octaèdre, coordonné à trois ions Pb⁴⁺ adjacents.

L'association de ces octaèdres et leurs combinaisons selon les arêtes donnent lieu à des architectures caractéristiques de la phase :

L'alignement des octaèdres le long des deux axes proches de l'axe c, ou le long de l'axe c détermine la structure orthorhombique (α-PbO₂) (voir figures A7 et A8) ou la structure quadratique (β-PbO₂) (voir figures A9 et A10).

IV-1) Structure orthorhombique de α-PbO₂.

Les paramètres de cette structure sont comme suit:

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Cette forme est du groupe spatial Pbcn avec quatre groupements PbO₂ par maille. Chaque ion O²⁻ est au sommet d'une pyramide triangulaire dont les autres sommets les plus proches voisins sont les atomes Pb⁴⁺ (voir figure A6).

Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 Å et 2.18 Å (voir figure A7).

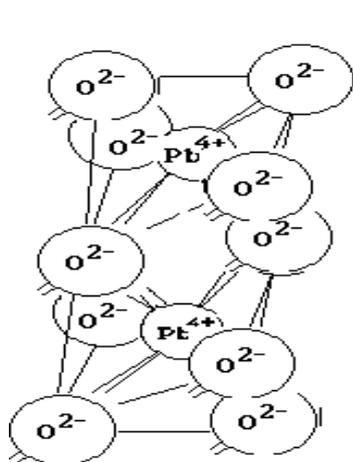


Figure A6:

Figure A6: Positionnement des groupements Pb-O dans la maille de α-PbO₂.

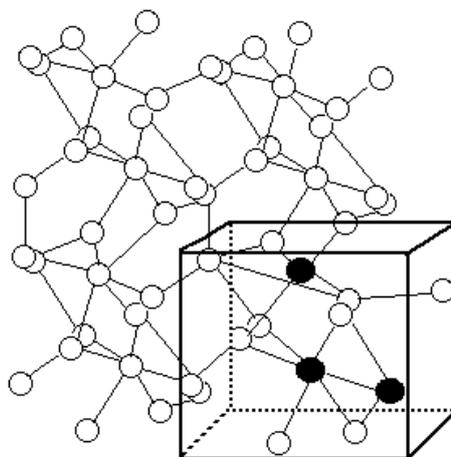


Figure A7

Figure A7: α-PbO₂ structure orthorhombique ● atome de Pb⁴⁺ ○ atome de O²⁻

IV-2) Structure quadratique de $\beta\text{-PbO}_2$.

La structure de $\beta\text{-PbO}_2$ appartient au groupe spatial $P42/mnm$ (structure type rutile).

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

Elle est identifiée avec deux groupements PbO_2 par maille. (Figure A8).

Chaque ion Pb^{4+} est positionné au centre d'un octaèdre formé de six ions O^{2-} . Les six distances Pb-O sont comprises entre 2,15 Å et 2,16 Å. (Figure A9)

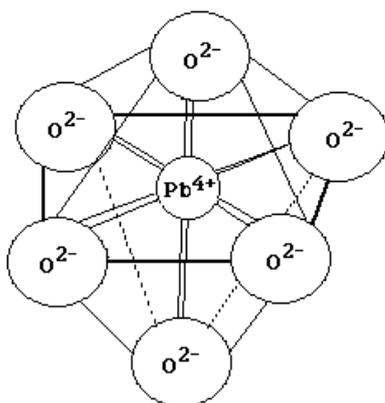


Figure A8:

Figure A8: Positionnement des groupements Pb-O dans la maille de $\beta\text{-PbO}_2$.

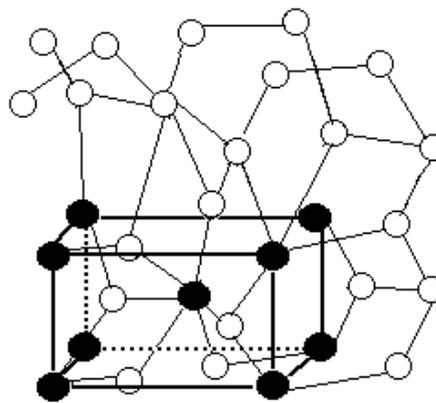


Figure A9

Figure A9: $\beta\text{-PbO}_2$: structure quadratique ● atome de Pb^{4+} , ○ atome de O^{2-}

V/ CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE PbO_2 .

Les variétés α - et $\beta\text{-PbO}_2$ ne répondent pas à la formule chimique stœchiométrique $(\text{PbO}_2)[20,31]$.

Des études récentes comme :

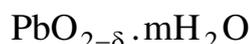
- Résonance magnétique nucléaire (RMN) [42],
- Analyses chimiques et thermogravimétriques [43,44],
- Analyses de spectroscopie photoélectronique R.X [45],
- Analyse de diffraction neutronique [41,46-51],

ont montrés l'existence des espèces protonées au sein du réseau de PbO_2 mais ils étaient incapables de les localiser sur des positions structurales.

V-1)Formule chimique

La présence des différentes formes des espèces protonées sous forme molécules d'eau ou espèces hydroxyle OH⁻ dans PbO₂a conduit un certain nombre d'auteurs à énoncer différents formalismes.

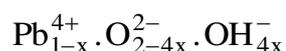
La première écriture de la formule chimique de PbO₂ proposée par plusieurs auteurs [52-58] est :



La déficience en oxygène est compensée par des molécules d'eau et la conductivité électrique de PbO₂ est associée à l'excès de plomb présent dans la structure:

Par contre certains auteurs [59,60], en effectuant les mesures de diffraction neutronique, ont montré la présence d'une déficience en plomb. Donc l'écart à la stoechiométrie dans PbO₂ est dû à un désordre structural uniquement dans le réseau cationique [41,51,61]. Ce déficit de charge dû aux lacunes de plomb pourra être compensé par l'eau de structure qui peut exister sous forme d'ions OH⁻ remplaçant ainsi les ions O²⁻.

Rüetschi [62] a trouvé que les rayons ioniques des ions O²⁻ et OH⁻ sont très similaires ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,40$ et $r_{\text{OH}^-} = 1,37$) ce qui permet la substitution des O²⁻ par OH⁻ sans qu'il y est des changements notables dans les paramètres de maille et donc pas de déformation du réseau. Il proposa la formule chimique suivante :



Ceci signifie qu'une lacune de plomb est compensée par quatre protons présents sous forme de groupement hydroxyle comme le montre la figure A10.

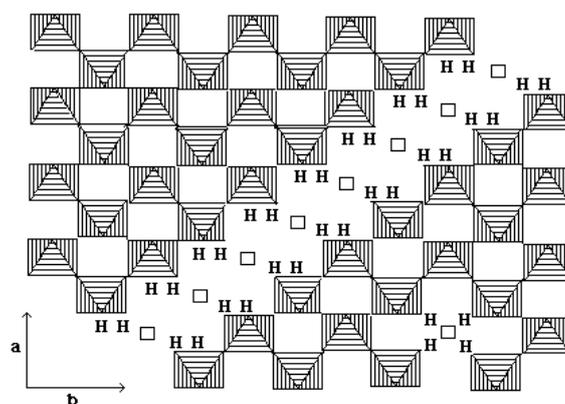
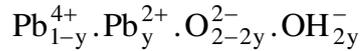
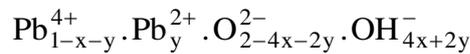


Figure A10: Schéma de la structure de α-PbO₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb. Réf [63].

En conséquence il a été suggéré que l'incorporation d'une quantité d'hydrogène dans PbO₂ lors de sa formation peut entraîner la substitution d'une fraction d'ions Pb⁴⁺ par des ions Pb²⁺[41,46,48,49] conduisant ainsi à la formule chimique suivante :



Rüetschi [62,63] proposa alors un nouveau modèle de lacune de plomb (voir figure A11), toute l'eau de PbO₂ se trouve sous forme d'ions OH⁻ associés à des lacunes en Pb⁴⁺ ou en ions Pb²⁺ selon :



on désigne par :

- x la fraction de lacune d'ions Pb⁴⁺.
- y la fraction d'ions Pb⁴⁺ substitués par les ions Pb²⁺.

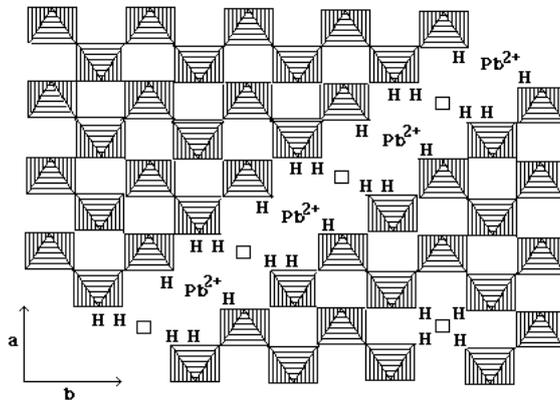


Figure A11: Schéma de la structure de α-PbO₂ dans la direction 001 selon le modèle des lacunes de plomb Ref.[63].

VI / LOCALISATION DES PROTONS DANS PbO₂.

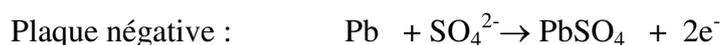
Les performances (durée de vie, f.e.m, etc...) des accumulateurs au plomb dépendent essentiellement de la masse active de l'électrode positive qui est le PbO₂ dont la capacité diminue au cours des cycles charges décharges [64].

L'étude du mécanisme de PbO₂ en milieu sulfurique a fait l'objet dans la littérature de nombreux articles. Il a été constaté que ce mécanisme se fait en deux étapes réactionnelles.

- a) Pour la première étape, les avis divergent ; l'un consiste en une réaction en phase solide mettant en jeu l'insertion du proton dans le PbO₂, par contre l'autre est une réduction superficielle de PbO₂ par les protons.

- b) Le deuxième étant dans les deux cas une réaction de dissolution-précipitation

Les réactions électrochimiques aux électrodes pendant la décharge sont :



Les réactions électrochimiques inverses se produisent lors de la recharge.

L'activité de la masse active de la plaque positive se résume sur la bonne insertion du H^+ au sein de PbO_2 électro chimiquement actif.

Il est connu que PbO_2 préparé par procédé électrochimique est très actif par contre celui préparé par voie chimique est inactif électrochimiquement. [46,65,66].

La différence entre les dioxydes de plomb actifs et non actifs électrochimiquement se situe au niveau de la répartition des protons dans la structure.

Les dioxydes de plomb peuvent être préparés soit par voie chimique, soit par voie électrochimique.

Un processus électrochimique lent par nature est favorable à une distribution homogène des protons dans la structure, alors qu'un processus chimique de précipitation en phase aqueuse très rapide favorise au contraire une agglomération de protons dans des zones distordues [67].

Ces zones ont été observées au microscope électronique à transmission dans $\alpha\text{-PbO}_2$ préparé par voie chimique [49]. Ce modèle explique également l'existence d'un seul signal de diffusion quasi élastique (une seule configuration) pour les atomes d'hydrogène des variétés chimiques. L'existence des zones bien définies où sont agglomérés les protons, limite probablement la possibilité du saut d'un proton d'une arête commune sur une arête voisine et peut éventuellement la rendre quasiment nulle.

Les études de résonance magnétique nucléaire (RMN) [42] étaient favorables à l'existence :

- D'une seule configuration pour les atomes d'hydrogène présents dans des échantillons préparés par voie chimique.

- De deux configurations pour ceux préparés par voie électrochimique.

Les études de balayage quasi-élastique des neutrons [68] ont confirmées ce résultat par la mise en évidence de deux types de mouvement de protons dans PbO_2 préparé par voie électrochimique. Un mouvement local similaire à une rotation et un mouvement de translation, ceci laisse supposer que le proton H^+ soit caractérisé par deux temps : un temps de

résidence sur un site O^{2-} formant ainsi un groupement OH^- et un temps de saut sur un site oxygène voisin.

Garnier [69] a localisé l'ion H^+ dans la structure de PbO_2 sur l'arête commune aux octaèdres voisins, créant ainsi une liaison de type $O-H \cdots O$, où les deux oxygènes considérés forment une arête commune à deux octaèdres $[PbO_6]$. Le proton étant préférentiellement lié à un des oxygènes, mais susceptible de sauter facilement sur l'oxygène voisin comme le montrent respectivement les figures A12 et A13 dans le cas de α et β - PbO_2 .

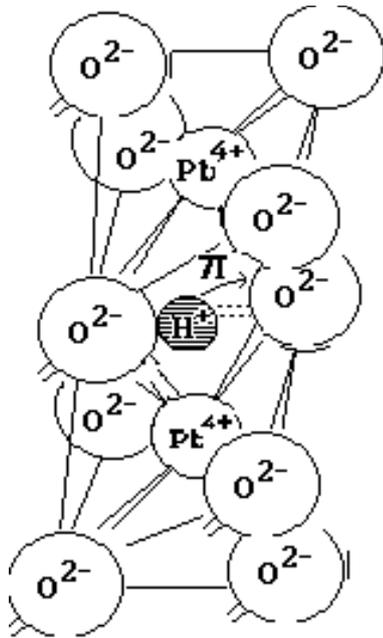


Figure A12

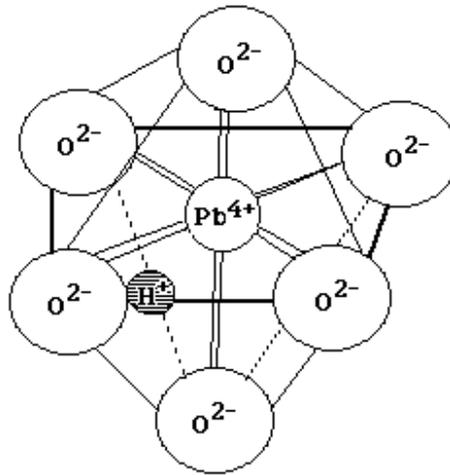


Figure A13

Figures A12, A13 : Localisation du proton dans la maille de α - PbO_2 . (Figure A12) et β - PbO_2 (Figure A13)

Chapitre A3.

APERCU GENERAL SUR L'ACCUMULATEUR AU PLOMB.

I/ INTRODUCTION

En 1859, 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.

L'industrie de l'accumulateur commence par la réalisation de l'accumulateur à grilles et à oxyde par Faure [70,71] en 1881, ceci grâce à l'apparition de la dynamo Gramme.

Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la grande maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclé à plus de 97%.

Afin de répondre aux différentes applications dans le domaine de la conversion de l'énergie et du stockage, l'accumulateur au plomb a connu d'importantes améliorations. Actuellement il existe différentes technologies dans le domaine de démarrage, de traction et du stationnaire.

Le tableau Va résume la chronologie de développement de l'accumulateur au plomb.

Année	Auteurs	Evénement
1860	Planté	- Première batterie en feuilles de plomb comme matière active immergée dans l'acide sulfurique à 10 %.
1881	Faure	- Feuilles de plomb comme électrode négative et oxyde de plomb appliqué sur des feuilles en plomb comme électrode positive.
1881	Sellon	- Invention de la grille à base d'alliage plomb-antimoine.
1881	Volcmar	- Plaque perforée qui sert comme support pour l'oxyde
1882	Brush	- Application mécanique de PbO sur grille de plomb.
1882	Gladstone et Tribe	-La théorie de la réaction de double sulfatation de la batterie au plomb [72]. $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$
1883	Tudor	- Mélange d'oxyde de plomb-plomb métallique appliqué sur la grille pré- traitée selon la méthode de Planté.
1886	Lucas	- Plaque de plomb formée dans une solution de chlorate ou perchlorate.
1890	Phillipart	- Apparition des premières électrodes tubulaires.
1890	Woodward	-La première batterie à électrodes tubulaires.
1935	Haring et Thomas	-La grille à base d'alliage plomb-calcium[73].
1954	Storez	-L'ajout de l'arsenic pour améliorer la résistance à la corrosion de la grille [74].
1956	Bode et Voss,	- Nouvelle phase appelée alpha PbO ₂ [75].
1957	Ruetschi et Cahan,	- confirmation des propriétés des deux formes cristallines de PbO ₂ (alpha et bêta) [76].
1968	Duisman et Giauque Beck et Wynne	-Preuve expérimentale de la théorie de la double sulfatation. [77-80].

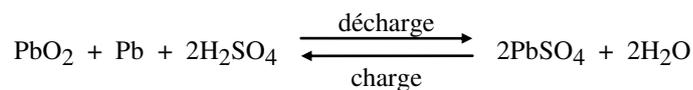
Tableau Va : Chronologie de développement de la batterie au plomb.

L'accumulateur au plomb est un convertisseur de l'énergie chimique en énergie électrique, c'est la source d'énergie chimique portable la plus utilisée.

L'accumulateur au plomb est une chaîne électrochimique composée d'une suite d'éléments composés de plaques positives à base de bioxyde de plomb et négatives en plomb spongieux.

Un séparateur poreux permettant le passage de l'électrolyte est intercalé entre les électrodes positives et négatives.

L'accumulateur au plomb est rechargeable, la force électromotrice mesurée entre les deux électrodes d'un même élément est voisine de 2 volts et le bilan des réactions électrochimiques les plus admises actuellement est schématisé comme suit [81].



Comme tout générateur électrochimique, l'accumulateur au plomb est basé sur le compromis " Aptitude au stockage - démarrage après conservation". C'est-à-dire sa force électromotrice initiale doit être stable et assurer un démarrage instantané lorsqu'il est sollicité.

Notons qu'au cours de la recharge aucune réaction parasite ne doit intervenir pour éviter que la tension d'électrode ne s'écarte trop de la tension d'équilibre.

Pour cela, la composition chimique des deux électrodes surtout celle de la positive reste un paramètre capital, ainsi que le choix de l'électrolyte, et de sa concentration.

II/ TECHNOLOGIE DE FABRICATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB.

Le process technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb comporte plusieurs étapes qui sont illustrées sur la figure en fin de chapitre (figure A16).

II-1) Préparation de la grille.

La grille formée par un alliage Plomb-Antimoine (Pb-Sb avec 3 à 18% en Sb) ou Plomb-Calcium (Pb-Ca).est l'élément de base de l'accumulateur au plomb, elle assure la conduction électronique, et aussi elle est le support pour la masse active.

Pour des raisons économiques et techniques, les grilles à base d'antimoine sont les plus utilisées dans l'industrie des accumulateurs au plomb, malgré que la préparation d'un tel alliage nécessite des conditions opératoires très délicates (atmosphère contrôlée).

Pour améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques de ces grilles, plusieurs études [82,83] ont été faites sur l'alliage Pb-Sb.

L'inconvénient majeur des batteries utilisant ce type d'alliage est leur autodécharge essentiellement due à la faible surtension d'hydrogène sur l'antimoine.

Pour éviter cette autodécharge, on préconise le remplacement de l'antimoine par le calcium.

La grille est fabriquée au niveau de l'atelier fonderie en fondant le plomb dur (1.7% Sb) dans un creuset, le plomb liquide obtenu est coulé dans des moules où la grille prend sa forme rigide [84]. (FigureA14).

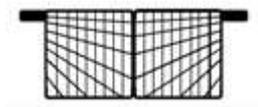


Figure A14 : La forme de la grille

II-2) Préparation de l'oxyde.

L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par :

- Pulvérisation du plomb fondu,
- La méthode dite "ball-milling" qui consiste en une friction à l'air des billes de plomb métal qui s'oxyde en PbO. On obtient généralement un mélange de 75% d'oxyde et 25% de Plomb métal. Cette réaction est exothermique, ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température voisine de 110°C.

A l'industrie, l'oxyde est préparé à partir du plomb fin (99,99% de Pb) fondu dans un creuset, le plomb liquide est coulé dans des moules en forme de petites pastilles de 2 cm de diamètre et de 30 à 40g.

Ces pastilles sont mises dans un tambour tournant (moulin) où elles subissent un frottement pour obtenir une poudre dont la composition est 25% de Pb et 75% de PbO. Puis, elle est aspirée à travers des filtres vers des silos de stockage.

II-3) Préparation de la pâte non formée.

Pour préparer la pâte, on mélange l'oxyde avec de l'eau déminéralisée puis on ajoute progressivement une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 g/cm³.

Au cours du mélange plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄, 3PbO.PbSO₄.H₂O [83,70,71].

Ces réactions ont été étudiées par plusieurs auteurs, ils ont montrés que la composition finale de la pâte dépend :

- de la qualité de l'oxyde,
- de la densité de l'acide sulfurique,
- du temps de mélange,
- de la température.

En préparant la pâte à 80°C et avec une teneur en acide sulfurique comprise entre 3 et 8%, Pavlov *et al.*[85] ont obtenu un mélange de monobasique (PbO. PbSO₄), de tribasique (3PbO. PbSO₄.H₂O), et de tétrabasique (4PbO. PbSO₄)

Bode et Voss [86] ont montré qu'à une température de mélange supérieure à 80°C et une teneur en acide supérieure à 10%, seul le tribasique est obtenu.

Afin d'améliorer les performances mécaniques et électriques de la plaque, plusieurs additifs sont ajoutés à la pâte dans des proportions allant de 0,3 à 0,5%.

Les plus utilisés sont :

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

Le tableau VIa résume la répartition de ces additifs au niveau des plaques positives et négatives.

Plaque	Plaque positive non formée	Plaque négative nonformée
Additifs	1- Dynelflock (polypropylène coupé sous forme de fibre)	1- Dynelflock (polypropylène coupé sous forme de fibre) 2- la lignine ou ses dérivées 3- La suie de carbone 4- BaSO ₄
Couleur de la plaque	Jaune claire	Vert olive
La pâte	Composition chimique de la pâte (3 PbO, PbSO ₄)	

Tableau VIa : Répartition des additifs au niveau des plaques positives et négatives.

Les additifs organiques, inorganiques et la suie de carbone sont ajoutés uniquement à la plaque négative. Ils jouent le rôle d'extenseurs pour vaincre les variations de volume des plaques au cours des cycles charge-décharge.

Le Dynelflock est ajouté à la plaque positive et négative, son rôle est purement mécanique.

L'ajout de ces additifs dans les pâtes positives et négatives pour l'amélioration des performances des plaques a fait l'objet de plusieurs auteurs [87-92]:

- Mao *et al.*[93] ont montré que l'addition de 0,01 à 0,07% de cuivre à la poudre de plomb améliore considérablement la capacité de la plaque positive.

- L'influence des oxydes d'arsenic, d'antimoine et de phosphore sur les performances électriques des plaques positives a été étudiée par Abdul-Azim[87]. Il a montré que ces derniers favorisent la formation de la variété α -PbO₂.

- l'addition du manganèse et/ou du chrome augmente la durée de vie de l'accumulateur au plomb selon deux brevets américains [94,95].

II-4) Empâtage des grilles.

L'opération d'empâtage est réalisée dans une machine spécialisée. La pâte en provenance est déversée dans une trémie, puis poussée sous pression à travers les différents orifices de la grille en alliage de plomb, l'excès de pâte étant évacué à l'aide de racles, brosses ou autres dispositifs. Les plaques sont ensuite séchées sous air à une température de 240 °C.

II-5) Mûrissage des plaques .

Après l'opération d'empâtage, les plaques subissent un mûrissage. Le mûrissage ou curing est un procédé industriel qui se fait en deux étapes successives à une température de 70°C :

- Première étape : Humidification qui consiste à mettre les plaques non formées dans un tunnel dont l'atmosphère est riche en vapeur d'eau pendant 24 heures. L'humidification est utilisée pour gonfler la pâte par l'insertion des molécules d'eau dans la plaque.

- Deuxième étape : Séchage, l'humidification est suivie d'un séchage pendant une autre période de 24 heures.

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

Le rôle de cette opération Selon J.C Barnes et ses collaborateurs [96]est de:

- Rendre la masse plus consistante.
- Oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde.
- Réduire la teneur en plomb métallique par conversion en PbO.
- 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.

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

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

G.W.Vinal[97] et J. Armstrong et all [98], ont montré qu'à une température de curing supérieure à 70°C et en présence d'humidité, le sulfate tétrabasique prédomine.

Sahari et Zerroual [99]en utilisant trois types de curing différents, ont montré que la porosité et la capacité de décharge de la plaque positive dépendent beaucoup du mode de curing utilisé.

II-6) Formation des plaques.

Les plaques sont formées,après mûrissage, dans une solution d'acide sulfurique de densité 1,05 avec un programme de formation propre à chaque type de plaque.Sous l'action d'un courant électrique continu pendant 20 h, les plaques se forment donnant PbO₂ à la positive et Pb à la négative.

Après la formation, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée pour éliminer l'acide en excès, puis séchées. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène ou en ébonite.

II-7) Séchage.

Après la formation, les plaques négatives et positives sont séchées comme suit:

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

II-8) Montage.

II-8-1) Ebarbage :

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

II-8-2) Enveloppement

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

II-8-3) C.O.S (Casting On the Strap)

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

II-8-4) Chaîne de production

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

II-9) Conclusion.

Sur la figure A15, on illustre les photos des différents composants de l'accumulateur au plomb.

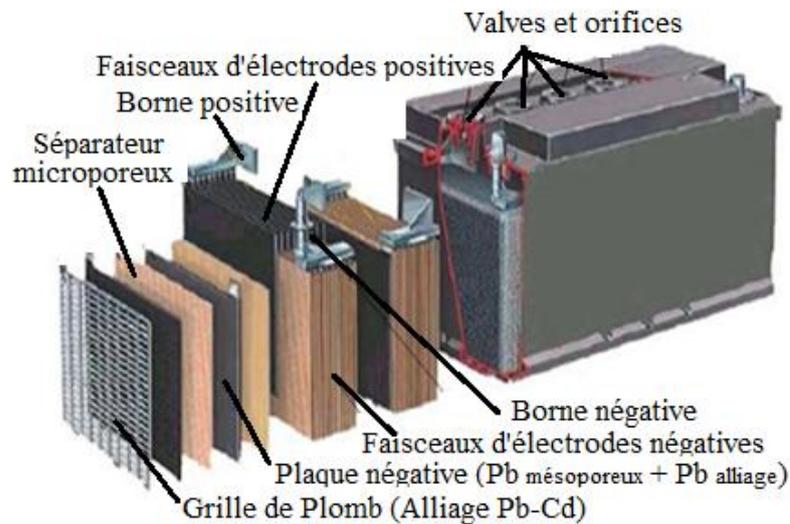


Figure A15: Les différents composants d'un accumulateur au plomb.

La figure A16 schématise le process technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb adopté par l'Entreprise Nationale des Produits de l'Electro Chimie (ENPEC).

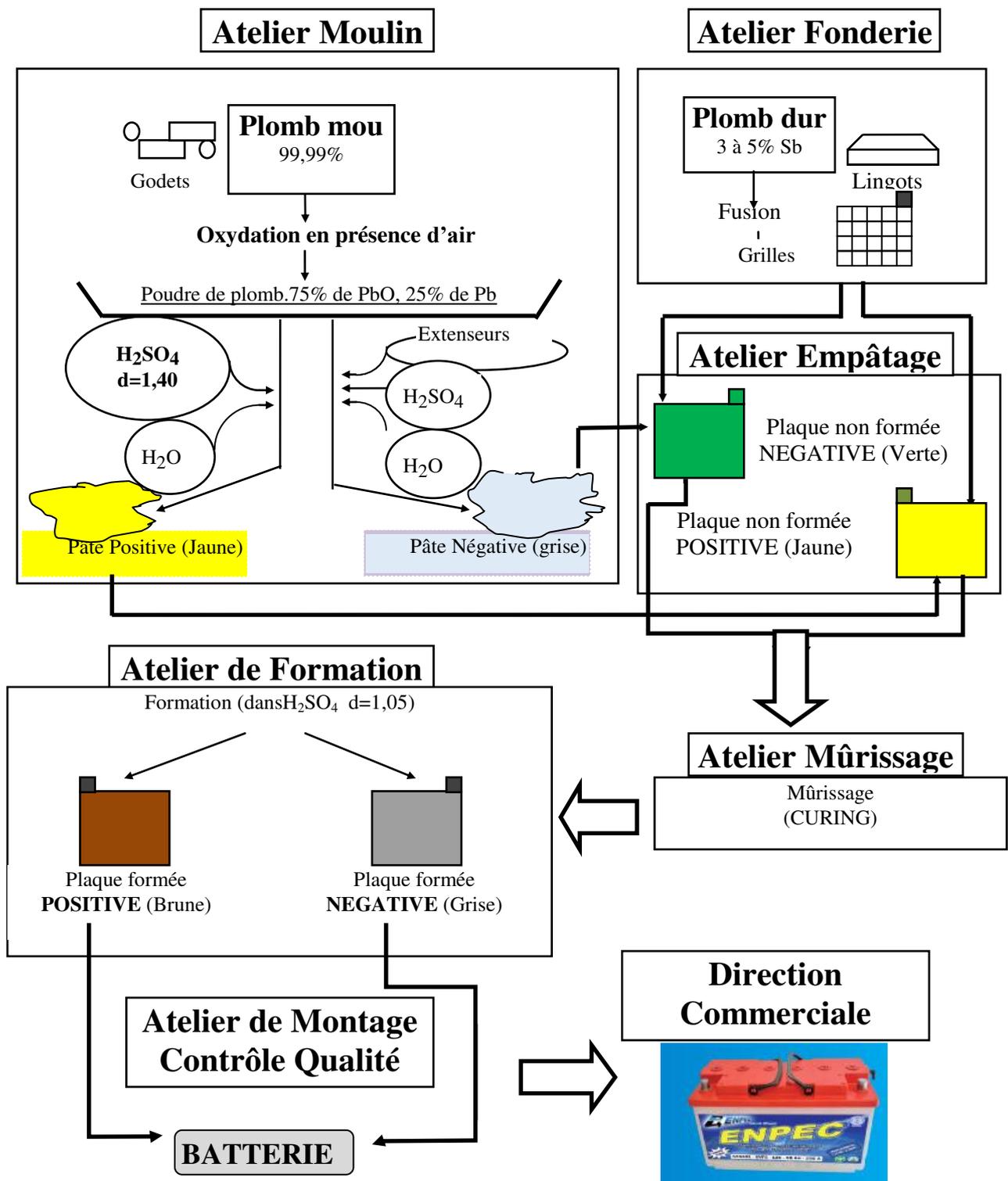


Figure A16 : Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie

PARTIE B: TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Chapitre B1. TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

I / ANALYSES THERMIQUES.

I-1) Analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des méthodes d'analyses thermiques permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps et en fonction de la température.

Elle consiste à enregistrer les variations de masse d'une substance ou leur dérivée (DTG) en fonction du temps ou de la température placée dans des conditions de température connues et dans une atmosphère contrôlée en fonction du temps ou de la température de la substance.

Elle permet de déterminer la stabilité thermique des composés, pour connaître ou contrôler l'état d'hydratation de différents matériaux, pour isoler les phases intermédiaires qui prennent naissance pendant le traitement thermique d'un corps, pour détecter la présence éventuelle d'impuretés.

La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés, par contre 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 [100] et Mawston [101] pour caractériser et suivre l'évolution des masses actives de l'accumulateur au plomb. Corino *et al.* [102] ont utilisé ces techniques pour la détermination du pourcentage de Pb libre présent dans la masse positive.

I-2) Analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence ou sa dérivée en fonction du temps ou de la température qui existe entre une substance échantillon et une substance témoin placée dans les mêmes conditions expérimentales. Les courbes relatives à cette technique sont sous formes de pics endothermiques ou exothermiques.

I-3) Estimation de l'énergie d'activation.

Le calcul des énergies d'activation de déshydratation et déshydroxylation d'un oxyde hydraté sont calculées expérimentalement à partir des courbes de l'ATD et suivant la méthode appliquée par plusieurs auteurs[103,104].

Le principe consiste à découper les pics en bandes régulièrement espacées, et la hauteur h de chaque bande est proportionnelle au nombre de molécules d'eau libérées. A un instant donné t le degré d'avancement α de la réaction de déshydratation ou déshydroxylation est égal au rapport du nombre de molécules libérées au nombre total de molécules (figure B1).

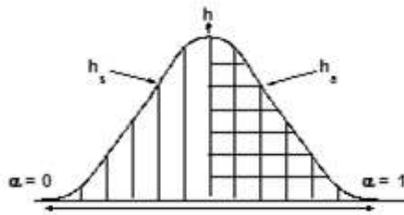


Figure B1: Exploitation d'un pic exothermique

ainsi donc on a :

$$\alpha = \frac{\sum h_s}{\sum h_i}, \dots \dots \dots (1-\alpha) = \frac{\sum h_a}{\sum h_i}$$

α : degré d'avancement.

$\sum h_i$: la surface totale du pic, proportionnelle au nombre total de molécules présentes à $t = 0$.

$\sum h_s$: la surface de la partie non hachurée du pic, proportionnelle au nombre de molécules ayant quitté le solide.

$\sum h_a$: la surface de la partie hachurée du pic, proportionnelle au nombre de molécules encore présente dans le solide.

La hauteur h est donnée par l'équation :

$$h = K \cdot \frac{d\alpha}{dt} \dots \dots \dots K : \text{constante} \dots \dots \dots (1)$$

$$\sum_{t_0}^{t_f} h_i = K \cdot \sum_{t_0}^{t_f} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = K \dots \dots \dots (2)$$

La vitesse de la déshydratation à un point particulier P sera alors :

$$\frac{h_p}{\sum_{t_0}^{t_f} h_i} = \frac{K \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_p}{K} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_p \dots \dots \dots (3)$$

t_p et h_p sont les valeurs de t et h au point P. La fraction des molécules libérées à l'instant t_p est α_p implique que :

$$\alpha_p = \frac{\sum_{t_0}^{t_p} h_i}{\sum_{t_0}^{t_r} h_i} \dots\dots\dots(4)$$

La cinétique de la réaction est supposée de premier ordre, ainsi on exprime la vitesse de la réaction par :

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = K'(1-\alpha) \dots\dots\dots(5)$$

Avec $K' = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

α : Le degré d'avancement.

E_a : énergie d'activation

A : facteur de fréquence (constante d'Arrhénius).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1-\alpha)$$

La loi de chauffe est constante :

$$\beta = \frac{T}{t} \Rightarrow t = \frac{T}{\beta} \dots\dots\dots(6)$$

Si on suppose que la température a un instant donné est identique en tout point de l'échantillon. La relation (1) devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1-\alpha) \cdot \frac{dT}{(1-\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{dT}{(1-\alpha)}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \text{Ln} \frac{A}{\beta} \dots\dots\dots(8)$$

Pour l'étude physico-chimique de nos différents échantillons nous avons utilisé les techniques suivantes: la diffraction RX, l'analyse thermique et la mesure de la conductivité.

II / ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

II-1) Principe.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 et 5 nm environ).

A cause de leurs propriétés, les rayons X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux.

Le principe des rayons X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. On peut envisager les interactions corpusculaires photons X-électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [105].

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

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

h : la constante de Planck, C : la vitesse de la lumière, λ : la longueur d'onde des rayons X.

II-2) Loi de Bragg.

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

$$\delta = n\lambda.$$

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

$$\delta = BC + CD = 2d\sin\theta. \text{ (Figure B2)}$$

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

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

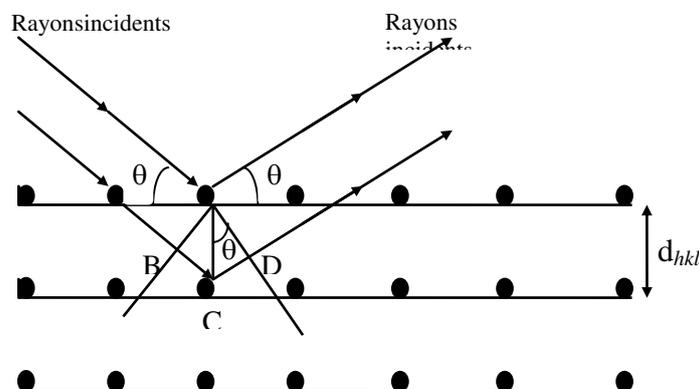


Figure B2: Etablissement de la loi de Bragg.

II-3) Calcul de la taille des cristallites.

La taille des cristallites est déterminée généralement par la méthode de Sherrer[106] en exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons X. Le calcul est basé sur l'équation suivante.

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

avec : B(2θ) : Largeur de la raie à la demi hauteur

λ : Longueur d'onde (anticathode).

k : constante (≈ 0,94).

D: Taille des cristallites (en Å)

III / ANALYSES MICROSCOPIQUES.

III-1) Microscopie électronique à balayage

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

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

IV / METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DE LA MASSE ACTIVE.

Les méthodes d'analyses que nous avons utilisées sont ceux qui sont employés dans les laboratoires de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Electro Chimie (ENPEC).

IV-1) Détermination de PbO₂ dans les plaques positives.

Dans un erlenmeyer de 500 ml, on mélange 400 mg de masse positive formée et finement pulvérisée avec 40 ml d'une solution d'acide oxalique 0,1N et 5 ml d'acide perchlorique concentré. Après chauffage jusqu'à dissolution complète de PbO₂, on ajoute au

mélange 40 ml d'eau distillée et on réchauffe à nouveau. Dans cette solution encore chaude, l'acide oxalique en excès est titrée en retour par une solution de permanganate de potassium 0,1 N jusqu'à ce que la couleur rouge persiste.

1 ml de KMnO_4 0.1 N correspond à 11,96 mg PbO_2 .

Le taux en PbO_2 se calcule comme suit:

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

IV-2) Détermination des sulfates dans les plaques positives.

Dans un bécher de 100 ml on prend 0,5 g de masse positive formée, finement pulvérisée qu'on dissout dans 50 ml de bisodium-éthylène-diamine tétraacétique et 2ml d'acide acétique. Après dissolution complète on précipite les sulfates par une solution d'acétate de baryum. Cette solution est transvasée dans une fiole de 100 ml dont le volume est complété par de l'eau distillée, on détermine ensuite l'extinction par un photomètre Eppendorf. Nous avons utilisé une cuvette de 2 cm d'épaisseur et un filtre en Hg de 436 nm de longueur d'onde.

Le taux en PbSO_4 est donné par la formule suivante :

$$\frac{(8070 - 1021) \cdot \text{extension}}{e \cdot m} = \% \text{PbSO}_4$$

e : épaisseur de la cuve.

m : masse de l'échantillon.

IV-3) Détermination de Pb libre dans les plaques non formées

On prend 10 g de masse non formée finement pulvérisée qu'on additionne à 60 ml de solution d'acétate d'ammonium saturée. Après ajout de quelques gouttes d'hydrazine ($\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ à 25 %), le mélange est porté à ébullition. Le plomb métallique reste en suspension par contre le plomb de degré d'oxydation (+II) passe en solution.

Après plusieurs décantations dans l'eau le plomb métallique est séché puis pesé :

$$\text{masse} \cdot \text{pesée} \cdot X \cdot 10 = \% \text{Pb}$$

IV-4) Détermination de PbO dans les plaques non formée

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

dans 100 ml d'eau distillée) et 5 ml de tampon ammoniacal et on titre par l'EDTA à N/100 jusqu'au virage de la couleur rose au bleue; on note le volume (V).

Le taux en PbO est calculé de la manière suivante :

1 ml EDTA (0,01 mole) correspond à 2,2319 mg de PbO

$$\frac{V \cdot 2,2319}{250 \text{mg}} = \% \text{PbO}$$

IV-5) Détermination des sulfates dans les plaques non formées

Dans un godet en fer on pèse 2 g de la masse active finement pulvérisée puis on recouvre cette masse avec Na_2O_2 (5 à 6 g). Le mélange est porté sur bec bunsen ; quand la solution devient rouge brique, la fusion est totale. Après refroidissement on fait agir dessus de l'eau distillée dans un bécher de 600 ml de forme basse. Après filtration et acidification par HCl 10% en présence de méthylorange 0.1% jusqu'à l'obtention d'un pH entre 0 et 1 (couleur rouge), les sulfates sont précipités par 50 ml de BaCl_2 à 5% en agitant à chaud. On laisse décanter pendant une nuit, puis on filtre à travers un creuset filtrant pesé au préalable (A). L'échantillon est séché à 100°C dans une étuve pendant deux heures, puis calciné dans un four à 850°C. On laisse refroidir dans un dessiccateur puis on pèse la masse (B).

Facteur de conversion ($\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$) = 1,299

Le taux en PbSO_4 est calculé comme suit :

$$\frac{(B - A) \cdot 1,299 \cdot 100}{\text{masse} \cdot \text{pesée}(\text{mg})} = \% \text{PbSO}_4$$

V) CARACTERISATION ELECTRIQUE.

V-1) Etude de la conductivité.

V-1-a) Principe

La technique de mesure de la conductivité électrique σ est basée sur plusieurs méthodes. Dans ce chapitre nous citons la méthode de calcul de la conductivité en mesurant la résistance du matériau par la méthode des quatre pointes.

V-1-b) Méthode du calcul de la résistance.

On applique à un montage à deux électrodes un balayage en courant. De la variation du potentiel en fonction du courant $e=f(I)$ nous déduisons la résistance du matériau sous forme :

$$R = \frac{\Delta V}{I} \Rightarrow R = \rho \frac{\ell}{s}$$

Avec ℓ l'épaisseur de l'échantillon, s sa surface et ρ sa résistivité.

VI / SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

VI-1) Principe.

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif de faible amplitude et à étudier la façon dont le système y répond à l'état stationnaire. Cette technique initialement réservée aux électrolytes liquides, a été utilisée pour la première fois par Bauerle [107] dans les électrolytes solides. Elle consiste à mesurer l'impédance complexe des matériaux sur la gamme de fréquence la plus étendue possible et à représenter les résultats dans le plan complexe Impédance Imaginaire/ Impédance Réelle ($\text{Im}(Z) / \text{Re}(Z)$) ou Admittance Imaginaire/ Admittance Réelle ($\text{Im}(Y) / \text{Re}(Y)$).

L'intérêt de telle méthode réside dans sa faculté de séparer les phénomènes électriques intervenant avec des constantes de temps très différentes.

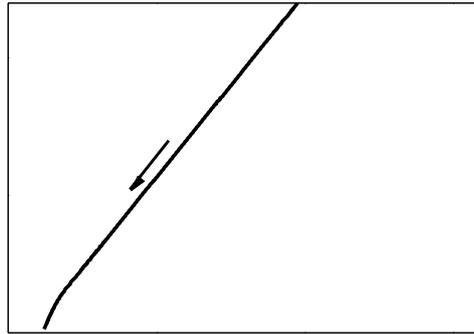
Elle fait l'objet de nombreuses études. Cette méthode rendue très pratique grâce au progrès de l'automatisation et de la micro-informatique est actuellement de plus en plus utilisée par les électrochimistes et tous ceux qui s'intéressent à la préparation et à l'étude des nouveaux matériaux solides et conducteurs d'une part et par les industriels pour le contrôle et l'étude de leurs systèmes d'autre part.

Pour notre cas, notre électrode est une électrode à insertion et elle appartient au type I de la classification pour les matériaux d'insertion (systèmes à insertion), nous exposons uniquement en bref le modèle.

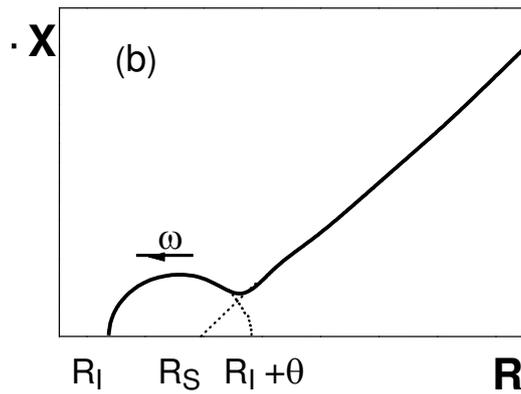
VI-2) Cas des systèmes à insertion.

Elle est généralement contrôlée par le transfert de charge et la diffusion. Le circuit de randles peut s'adapter à ces systèmes si on suppose que la diffusion dans l'oxyde est due au gradient de concentration et non pas au champ électrique.

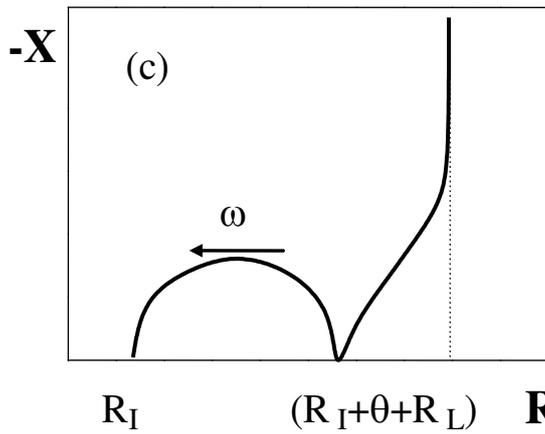
Ho *et al.* [108] ont étudié les mécanismes d'insertion d'un cation dans des bronzes métalliques de type WO_3 . Schématiquement trois cas peuvent se produire, (figure B3). Lorsque la cinétique du système est limitée entièrement par une diffusion semi-infinie dans l'électrode, le diagramme présente une droite dans tout le domaine de fréquence (figure (a)). Dans la figure (b), la cinétique est limitée par le transfert de charge à haute fréquence (premier arc), puis par une diffusion semi-infinie donnant une droite de pente d'angle 45° . Aux très basses fréquences, la présence d'une droite verticale purement capacitive (figure (c)) est due à une diffusion finie.



(a) Contrôle par diffusion



(b) Contrôle mixte



(c) Contrôle mixte avec l'effet d'épaisseur à très basses fréquences

Figure B3: Diagrammes simulés d'impédance dans le cas d'une électrode à insertion.

Chapitre B2. METHODES ELECTROCHIMIQUES.

Pour notre étude nous avons retenues les techniques électrochimiques exploratoires que nous présentons ci-dessous

I) ETUDE DES DECHARGES INTENSIOSTATIQUES.

On impose un courant électrique extérieur constant au système et on suit l'évolution de la tension en fonction :

- du temps t
- de x qui est le taux d'utilisation ou le taux d'insertion. Selon Armand[109] la réaction d'insertion s'écrit :



$\langle H \rangle$: réseau hôte (matériau d'électrode).

M : espèce insérée (H^+ pour notre cas).

- de q (quantité d'électricité exprimée en mAh/g).

Ces courbes permettent de déterminer :

- $\langle e \rangle_i$ valeur moyenne de la tension (ou tension du palier) ,
- ρ_F rendement faradique pour une tension de coupure donnée.

II) COULOMETRIE.

II-1) Principe.

La coulométrie est une méthode qu'on peut réaliser tout en imposant un potentiel à l'électrode de travail. Le but de cette méthode est de déterminer le nombre d'électrons échangés par mole lors de la réduction (ou de l'oxydation) électrochimique d'une espèce électroactive.

Le potentiel imposé est choisi au début du palier correspondant à la réduction (ou à l'oxydation).

II-2) Calcul du nombre d'électrons échangés.

L'enregistrement de la variation de l'intensité de courant en fonction du temps (figure B4) permet de déterminer la quantité d'électricité q nécessaire produite par la réaction électrochimique selon la relation suivante,

$$q = \int_0^t I(t) dt$$

La quantité d'électricité q nécessaire est reliée au courant instantané et à la durée de décharge

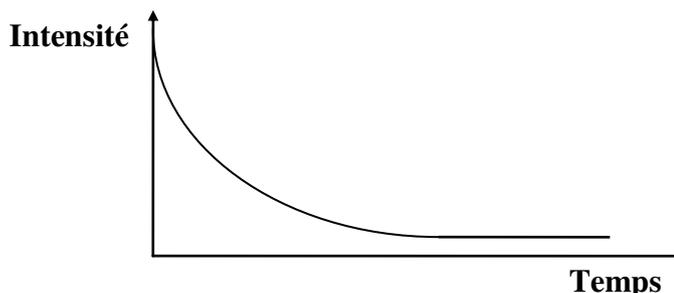


Figure B4: Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps (à potentiel imposé)

A partir de la courbe expérimentale $I = f(t)$ et par intégration graphique ou directement par un intégrateur électronique, on déduit la quantité d'électricité produite par la décharge.

Le nombre d'électrons échangés au cours de la décharge est déterminé par application de la loi de Faraday.

$$n = \frac{M q}{m \mathfrak{F}} = \frac{M I \cdot t}{m \mathfrak{F}}$$

Où n le nombre d'électrons échangés au cours de la décharge

\mathfrak{F} est le Faraday (96480 coulombs)

M est la masse molaire de l'espèce électroactive considérée.

m est la masse de l'espèce électroactive réellement réduite.

III) TECHNIQUE GALVANOSTATIQUE DIFFERENTIELLE.

La technique galvanostatique différentielle ou GITT (Galvanostatic intermittent titration Technique) est l'une des méthodes électrochimiques utilisées pour la détermination du coefficient de diffusion du proton dans PbO_2 [110,111]. Les protons s'insèrent dans PbO_2 et leur évolution se fait vers une neutralisation électrique selon :



$\langle \rangle$ et $\langle H \rangle$ représentent respectivement les concentrations en sites libres et sites occupés.

Dans le cas où un incrément de courant ∂I est appliqué pendant un temps ∂t , la réponse en tension sera en fonction de la perturbation de la distribution des sites disponibles et des sites occupés (figure B5). L'expression de cette tension sera alors selon Armand [109] :

$$E = f\left(\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\langle \cdot \rangle}{\langle H \rangle}\right) \dots\dots\dots(2)$$

L'application du courant I provoque une variation de la concentration selon [107]:

$$\langle H^+ \rangle = \langle H^+ \rangle_0 + \frac{2I\sqrt{t}}{S\zeta\sqrt{\pi\tilde{D}}} \dots\dots\dots(3)$$

$\langle H^+ \rangle_0$ étant la concentration initiale en protons dans la variété de PbO₂ étudiée. La valeur de cette concentration dépend du mode de fabrication de l'oxyde.

En termes de différentielles :

$$\partial(\langle H^+ \rangle) = \frac{2I}{S\zeta\sqrt{\pi\tilde{D}}} \partial\sqrt{t} \dots\dots\dots(4)$$

La décharge sous courant I pendant un temps t d'une masse de PbO₂ (masse molaire 239,19g) provoque une variation de stœchiométrie x selon :

$$\partial x = \frac{2I}{\zeta} \cdot \frac{239,19}{m} \dots\dots\dots(5)$$

Cette variation de stœchiométrie étant elle même liée à la variation de la concentration interfaciale en protons par :

$$\partial x = V_m \cdot \partial \langle H^+ \rangle \dots\dots\dots(6)$$

où V_m représente le volume molaire de PbO₂.

Tenant compte de (6), la relation (4) devient :

$$\frac{\partial x}{\partial\sqrt{t}} = \frac{2IV_m}{S\zeta\sqrt{\pi\tilde{D}}} \dots\dots\dots(7)$$

et la variation de la tension d'électrode sous courant est :

$$\frac{\partial E_i}{\partial\sqrt{t}} = \frac{\partial E_{i=0}}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial\sqrt{t}} \dots\dots\dots(8)$$

En remplaçant (7) dans (8), on aura :

$$\frac{\partial E_i}{\partial\sqrt{t}} = \frac{\partial E_{i=0}}{\partial x} \cdot \frac{2IV_m}{S\zeta\sqrt{\pi\tilde{D}}} \dots\dots\dots(9)$$

$$S\sqrt{\tilde{D}} = \frac{2IV_m}{\zeta\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\frac{\partial E_{i=0}}{\partial x}}{\frac{\partial E_i}{\partial\sqrt{t}}}$$

La valeur de $\frac{\partial E_i}{\partial\sqrt{t}}$ peut être déduite à partir de la courbe de décharge $e=f(t)$ transformée en \sqrt{t} , alors que la valeur de $\frac{\partial E_{i=0}}{\partial x}$ est accessible par une courbe de titrage intermittent (pente de la courbe $E_{i=0} = f(x)$). Ces deux déterminations conduisent à la valeur du coefficient de diffusion de H⁺ (D_{H⁺}) dans le réseau de PbO₂.

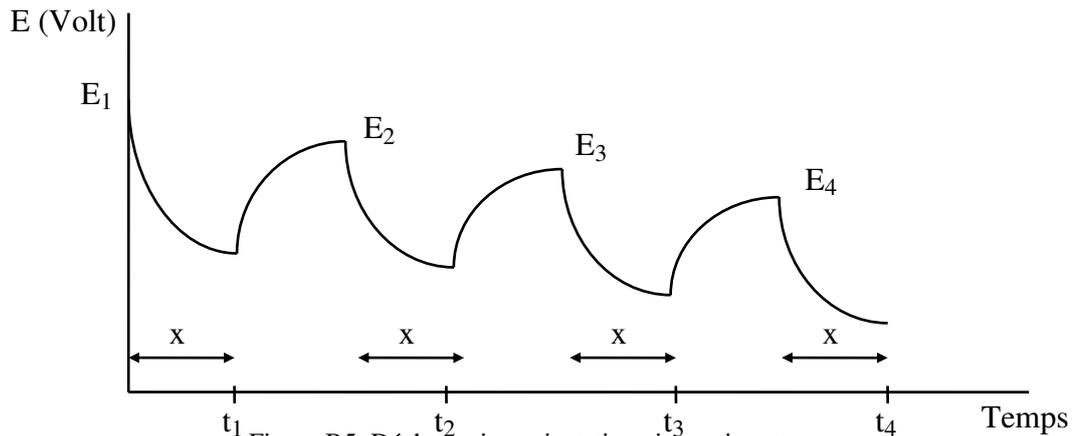


Figure B5: Décharge intensiostatique intermittente

IV) DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU PROTON.

IV-1) Introduction.

Dans la phase homogène d'un solide A_yB , le coefficient de diffusion chimique d'une espèce A est considéré comme indépendant de la composition.

Nous nous limiterons pour notre étude au cas d'une diffusion monodimensionnelle, et le coefficient de diffusion chimique est indépendant de la composition.

Tout en admettons que :

- 1- La réaction de transfert de charge est rapide par rapport au processus de diffusion
- 2- La diffusion de l'espèce électroactive dans l'électrolyte n'est pas le processus réactionnel limitant.
- 3- Les variations de volume de A_yB ne sont pas pris en considération lors de l'insertion ou de désinsertion.
- 4- La longueur de diffusion (diffusion uniquement en surface) est très faible par rapport à l'épaisseur de l'échantillon (diffusion semi infini).

Pour notre étude, les différentes techniques électrochimiques ainsi que les calculs pour déterminer les valeurs du D coefficient de diffusion ont été résumés par Wen[112] et redémontrés par kapfer[113].

De la seconde loi de Fick, exprimant la conservation du flux de particules :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ où}$$

C est la concentration locale de l'espèce électroactive A.

x est la distance entre tout point du solide et l'interface électrode-électrolyte.

- C est la concentration locale de l'espèce électroactive A.
- x est la distance entre tout point du solide et l'interface électrode-électrolyte.
- D est le coefficient de diffusion chimique de A dans la phase homogène A_yB.

V) VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE.

V-1) Principe

Le principe de cette technique consiste à appliquer à l'électrode un balayage de potentiel adapté aux différentes réactions électrochimiques et à l'étude de leur comportement.

Cette méthode permet d'examiner :

- 1-Le degré de réversibilité des systèmes,
- 2-Déterminer le mécanisme de la réaction au sein de l'électrode.
- 3-Identification des différents stades de la réduction du proton dans les différents bioxydes issus des oxydes intermédiaires.
- 4-Déterminer les différentes capacités de décharges électriques
- 5- Déterminer les différents coefficients de diffusion du proton dans la masse active.
- 6- Déterminer le mécanisme de réduction.

V-2) Dispositif expérimental.

L'expérience est réalisée en couplant un potentiostat à un pilote. L'enregistrement des voltammogrammes s'effectue automatiquement grâce à un logiciel conçu à cet effet. Le choix de la plage des potentiels ou la vitesse de balayage est directement lié à la nature de la matière électroactive(pic de réduction, d'oxydation etc...).

V-3) Les différents types de mécanisme électrochimique.

Les caractéristiques des différents pics des voltammogrammes tracés à différentes vitesses de balayage nous informent sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique.

1°- Les variations de I_{pic} en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ($I_{pic} = f(v^{1/2})$).

2°- Les variations de E_{pic} en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage ($E_{pic} = f(\log v)$).

L'étude de ces variations nous informe sur la nature de l'étape limitante dans le processus électrochimique.

Si $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite, le courant de pic est un courant de diffusion.

Si $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses, cela veut dire qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

Si $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, cela veut dire qu'il y a absorption à la surface de l'électrode.

Si $E_{pc} = f(\log v)$ est une droite de pente nulle, le processus de l'électrode est rapide.

Si $E_{pc} = f(\log v)$ est une droite de pente égale à $-30/n$ (mV), le transfert de charge est lent.

Si $E_{pc} = f(\log v)$ est une courbe et $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite, le processus est semi rapide.

Les critères de discrimination entre les différents types de mécanismes de réactions (réversible, irréversible, quasi-réversible) ont été étudiée par Matsuda *et al.*[114] et Savéant [115,116] dont nous rappelons brièvement :

V-4) Expressions mathématiques.

La théorie générale de la Voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel a été développée :

V-4-1)- Les systèmes électrochimiques rapides par Randles [117] et Sercik[118].

Le rapport des courants anodique et cathodique doit être égal à 1 :

$$I_{pa} \cdot (I_{pc})^{-1} = 1.$$

Ainsi donc pour un balayage aller-retour on aura :

$$|E_{pc} - E_{pa}| = 0,058.n^{-1}$$

E_{pc} est le potentiel du pic de réduction (cathodique),

E_{pa} est le potentiel du pic d'oxydation (anodique).

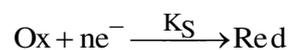
Le courant du pic s'écrit alors :

$$I_p = 0,269.A.n^{3/2}.D_{ox}^{1/2}.C_{ox}V^{1/2}$$

et le potentiel du pic vaut :

$$E_p = E_{1/2} - 0,029.n^{-1}$$

V-4-2)- Les systèmes lents, par Delahaye[119]



$$I_{pc} = 0,299.A.n(n\alpha)^{1/2}.D_{ox}^{1/2}.C_{ox}.V^{1/2}$$

$$E_p = E_0 - \frac{1}{\alpha n} \left[0,067 - 0,059 \log \frac{K_s \cdot f_{ox}}{\sqrt{D_{ox}}} + \frac{0,059}{2} \log(\alpha, n, V) \right]$$

V-4-3)- Matsuda et Ayabe[114] pour les systèmes quasi-réversibles

Pour le système électrochimique semirapide l'expression du courant du pic s'écrit :

$$I_p = 0,269.A.n^{3/2}.D_{ox}^{1/2}.C_{ox}K_sV^{1/2}$$

et le potentiel du pic vaut :

$$E_p = E_{1/2} - 0,026.E(\Lambda \cdot \alpha).n^{-1} \quad (\text{Volts}).$$

V-4-4)- Nicholson [120] et Savéant [121] pour l'étude des polarisations aller-retour de la Voltampérométrie cyclique et aux transferts de charge associés aux réactions chimiques.

PARTIE C : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS
Chapitre C1 :PREPARATION ET IDENTIFICATION DES OXYDES
INTERMEDIAIRES DE PbO₂.

I/ PREPARATION DE L'ECHANTILLON MERE.

I-1/ Préparation de l'échantillon mère

La variété PbO₂ frais a été préparée à partir de plaques positives industrielles d'une batterie usagée, ces plaques sont lavées à grande eau, puis séchées à 105°C pendant 24h. Après broyage et tamisage de la matière de ces plaques, on extrait la poudre.

La poudre récupérée est lavée avec une solution bouillante saturée d'acétate d'ammonium pour éliminer éventuellement les sulfates de plomb non formés , puis séchée à l'air libre pendant une nuit. Une fois séchée, la poudre est d'abord broyée puis tamisée à l'aide d'un tamis de 50 microns.

I-2/ Analyse par diffraction des rayons X

Pour l'identifier, la poudre a été soumise à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode Debye-sherrer[106]. Nous avons utilisé un Générateur Philips type PW 1730/10 et une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,541\text{\AA}$) avec sélection de la raie K α . Le spectre obtenu est représenté sur la figure C1.

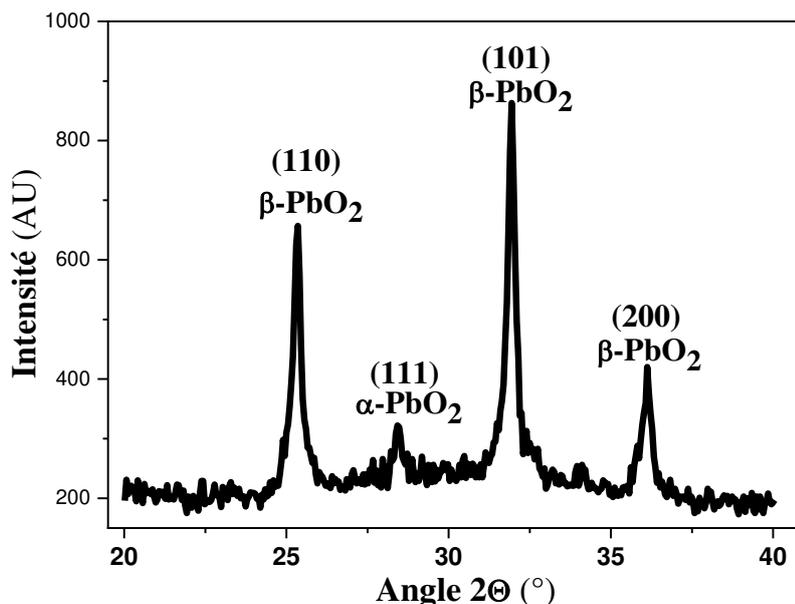


Figure C1 : spectre DRX de la variété PbO₂ frais

De la loi de Bragg , nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies du spectre de cette poudre et nous les comparons à celles données par les fiches A.S.T.M (American System Testing Métaux) n° 11-549 et 25-447 respectivement de α et β -PbO₂. Les résultats de l'identification sont regroupés dans le tableau Ic pour les raies de β -PbO₂ et le tableau Iic pour la raie de α -PbO₂.

d (Å)		(h k l)
Expérimentale	Fiche A.S.T.M	
3,502	3,50	110
2,793	2,797	101
2,469	2,480	200
1,846	1,855	121
1,750	1,752	220
1,688	1,692	002
1,563	1,568	130

Tableau Ic: Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche ASTM n° 25-447 correspondantes à la variété β -PbO₂.

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

Tableau Iic: Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles de la fiche ASTM n° 11-549 correspondantes à la variété α -PbO₂.

Nous remarquons que les pics expérimentaux obtenus pour cette poudre sont parfaitement indexés avec les cartes ASTM (American MetalTesting System) n° 11-549, 25-447 de α -PbO₂ et β -PbO₂, respectivement, indiquant que l'échantillon préparé est pur, on le note **A-PbO₂** (échantillon mère)

I-3/ Analyse thermique

Pour l'obtention des oxydes intermédiaires, l'échantillon **A-PbO₂** est soumis a une dégratation thermique.

La dégratation thermique a été effectuée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sur une balance thermique de type SETARAM model RT 3000, suivi d'une analyse thermique différentielle (DTA) utilisant un analyseur de type SETARAM model PRT 540 avec des nacelles à base d'alumine et un thermocouple Pt-10% Rh. Les analyses sont effectuées dans des plages de températures allant de l'ambiante à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C

par minute, et dans dans une atmosphère d'azote à un débit de gaz de 50 cm³/min pour le TGA à une vitesse de chauffage constante de 10°C/min.

La courbe de la dégradation thermique est représentée sur la figure C2.

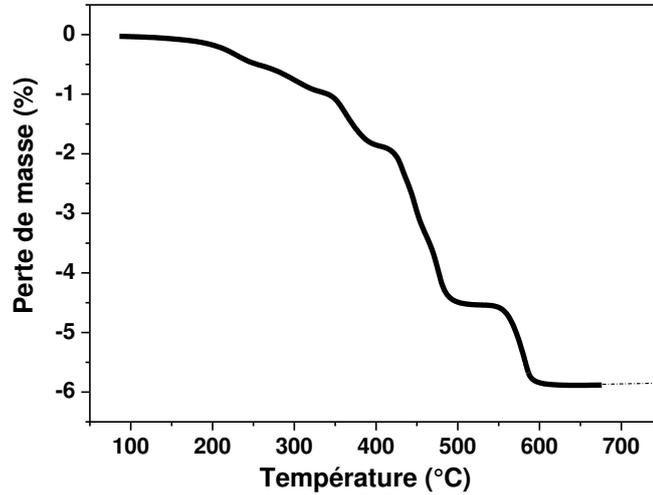


Figure C2: Courbe de dégradation thermique de A-PbO₂.

L'examen de cette courbe montre trois zones de température distinctes, comme le montre la figure C3:

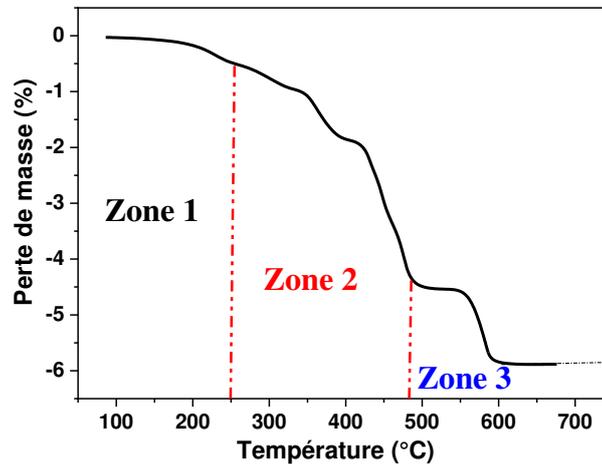


Figure C3: Trois zones de température de dégradation thermique de A-PbO₂.

- Entre 20°C et 250°C (Zone 1), une diminution de poids correspondant au départ de l'eau (eau de surface et de structure).

- Entre 250°C et 480°C (Zone 2), une diminution de poids plus importante que la première et qui correspond à des pertes d'oxygène donnant lieu à l'apparition successives d'oxydes intermédiaires.

- Au-delà de 480°C (Zone 3), il y a apparition d'un palier dû à la formation de Pb₃O₄ (PbO_{1,33} minium), la décomposition du minium conduit à la formation de PbO.

Entre la première et la deuxième transition (Zone 2), il y a formation des oxydes intermédiaires PbO_x (1 < x < 2).

II/ PREPARATION DES OXYDES INTERMEDIAIRES.

II-1/ Calcul du rapport O/Pb.

Pour identifier les oxydes intermédiaires, nous avons tracé la courbe C4 qui illustre la variation du rapport molaire O/Pb en fonction de la température de chauffe. Cette courbe est déduite de la courbe précédente C2. A partir de cette, nous déduisons les valeurs de perte de masse des échantillons entre la température de l'isotherme et l'obtention de l'oxyde PbO (phase pure). A la température de l'isotherme nous considérons que l'oxyde a la formule suivante : PbO_{1+X}.

1- Entre la température 230 et 330°C la perte de masse est égale à:

$$7,92 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 3,168 \text{ mg} .$$

Cette masse représente la masse d'oxygène dégagée, et le nombre de mole de cet oxygène sera

$$3,168.10^{-3} : 16 = 0,198.10^{-3} \text{ moles d'Oxygène}$$

Ce nombre de mole d'oxygène est contenu dans 86,2 mg d'échantillon, donc dans une mole de PbO₂ on aura

$$\begin{array}{l} 86,2.10^{-3} \text{ g} \rightarrow 0,198.10^{-3} \text{ moles d'O} \\ 239,19 \text{ g} \rightarrow \underline{0,54941} \text{ mole d'O par mole de } \alpha\text{-PbO}_2. \end{array}$$

X = 0,55 L'oxyde intermédiaire aura pour formule **PbO_{1,55}**.

2- Entre la température ambiante 330 et 430°C la perte de masse est égale à:

$$6,29 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 2,516 \text{ mg} .$$

Par la même méthode de calcul que précédemment on obtient X= 0,44. L'oxyde intermédiaire aura donc pour formule **PbO_{1,44}**.

3- Entre la température ambiante 430 et 516°C la perte de masse est égale à:

$$4,76 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 1,904 \text{ mg} .$$

Cette perte de masse correspond à $X = 0,333$. L'oxyde aura donc pour formule **PbO_{1,33}** (**Pb₃O₄**).

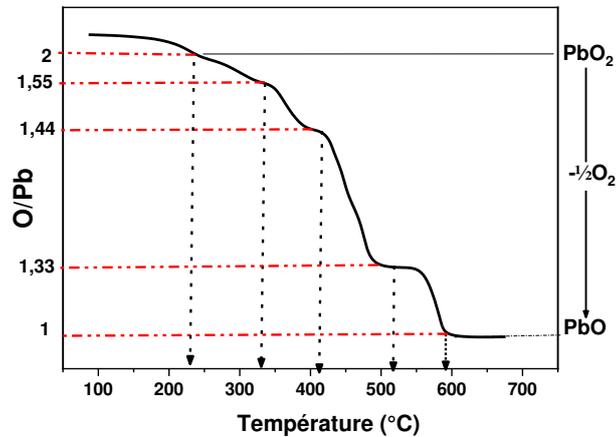


Figure C4: Evolution du rapport O/Pb en fonction de la température de chauffe A-PbO₂.

L'analyse de cette courbe montre l'apparition de différents paliers correspondants à la présence d'oxydes intermédiaires PbO_X.

Ces oxydes sont le résultat des décompositions successives de PbO₂ suivies de perte d'oxygène, ce qui explique la diminution du rapport O/Pb en fonction de la température de chauffe.

La décomposition de **A-PbO₂** montre trois paliers qui correspondent à successivement à PbO_{1,55}, PbO_{1,44} et PbO_{1,33}.

Pour l'obtention des oxydes intermédiaires, les températures de chauffe doivent être fixées, pour cela on trace sur la courbe C5, l'analyse thermique différentielle (ATD) de **A-PbO₂**.

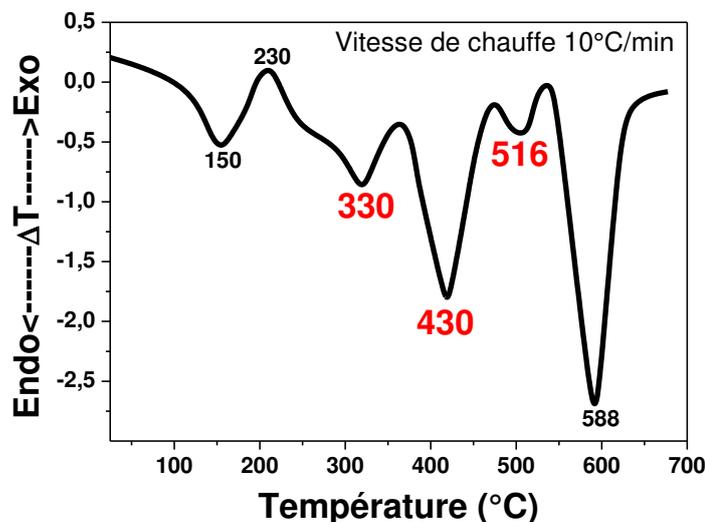


Figure C5: Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) de A-PbO₂.

Les courbes de l'analyse thermique différentielle sont sous formes de pics endothermiques ou exothermiques qui déterminent les températures de chauffe des oxydes de plomb stables.

Les courbes montrent plusieurs pics endothermiques et exothermiques, on observe :

- Un premier pic endothermique large et aplati lié au départ de l'eau physisorbée (eau de surface).

- Un deuxième pic exothermique relatif au départ de de l'eau chimisorbée (eau de structure). Ce pic est précédé d'un léger épaulement.

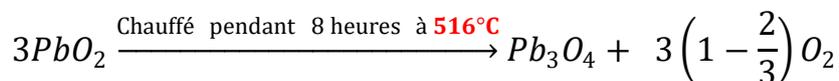
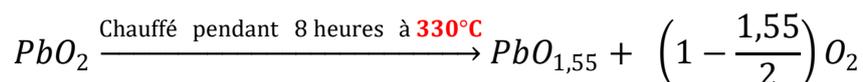
- Dans la zone de température comprise entre **300°C** et **550°C**, trois pics de transition endothermiques correspondant respectivement à la formation de PbO_{1,55} , PbO_{1,44} et PbO_{1,33}.

Au delà de **550°C**, un dernier pic accompagné par un important effet endothermique correspond à la décomposition de Pb₃O₄ en PbO selon la réaction suivante :



Ainsi donc, la température de chauffe des trois pics de transition endothermiques sont 330, 430 et 516°C et correspondant respectivement à la formation de PbO_{1,55} , PbO_{1,44} et PbO_{1,33}.

Les oxydes intermédiaires ont été préparés par chauffage pendant huit heures aux températures correspondantes à chacun des pics endothermiques cités plus haut.



La synthèse des oxydes intermédiaires à savoir PbO_{1,55} , PbO_{1,44} et PbO_{1,33} à partir de la variété A-PbO₂ s'avère très difficile et ceci malgré plusieurs essais effectués (chauffage aux températures et durées variables).

II-2/ Identification des structures des oxydes intermédiaires.

Chaque un des ces oxydes intermédiaires (PbO_{1,55} , PbO_{1,44} et PbO_{1,33}) a été soumis à l'analyse par diffraction des rayons X.

La figure C6 présente les raies de diffraction des rayons X de **A-PbO₂** et des oxydes intermédiaires .

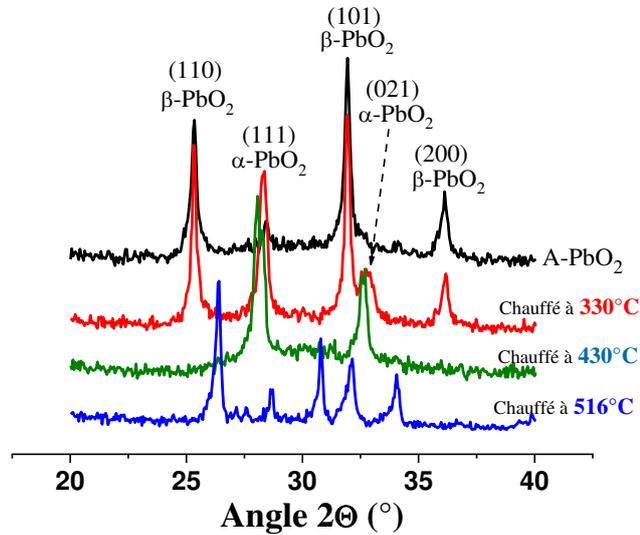


Figure C6: Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de **A-PbO₂** et des oxydes intermédiaires .

Le **A-PbO₂** est indexé comme βPbO_2 avec des traces de la phase αPbO_2 . Il est clair que $\text{PbO}_{1,55}$ conserve presque la même structure que celle de **A-PbO₂** et présente un profil semblable à celui de βPbO_2 . Les autres oxydes intermédiaires à savoir $\text{PbO}_{1,44}$ et $\text{PbO}_{1,33}$ présentent des raies totalement différentes de celle de **A-PbO₂**.

La composition de la phase des différents échantillons a été déterminée par analyse par diffraction de rayons X .

Le tableau III regroupe les différents pourcentages des mélanges.

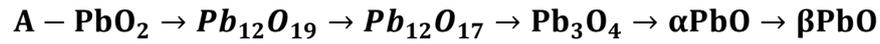
Température →	376°C	430°C	516°C
Temps de chauffe ↓			
4 heures	69,25% $\text{PbO}_{1,55}$ + 29,73% αPbO_2	64,66% $\text{PbO}_{1,44}$ + 35,32% αPbO_2	100% de Pb_3O_4
6 heures	78,19% $\text{PbO}_{1,55}$ + 29,79% αPbO_2	70,21% $\text{PbO}_{1,44}$ + 21,71% αPbO_2	100% de Pb_3O_4
8 heures	96,21% $\text{PbO}_{1,55}$ + 3,76% αPbO_2	94,25% $\text{PbO}_{1,44}$ + 5,73% αPbO_2	100% de Pb_3O_4

Tableau IIIc: Composition de la phase des différents oxydes intermédiaires.

A la lumière de ces résultats, nous proposons le mécanisme de dégradation thermique de **A-PbO₂** selon le schéma suivant:



Ou bien :



Chapitre C2 :OBTENTION DES ECHANTILLONS DE PbO₂ A PARTIR DES OXYDES INTERMEDIAIRES ET LEURS CARACTERISATIONS PHYSIQUES.

I/ COMPORTEMENT OXYDES INTERMEDIAIRES PbO_{1,55} , PbO_{1,44} ET PbO_{1,33}EN MILIEU SULFURIQUE.

La mise en contact de chacun de ces oxydes avec l'acide sulfurique se traduit par une réaction chimique spontanée conduisant à la formation de nouvelles phases, ce qui montre l'instabilité de ces oxydes en milieu sulfurique.

II/ OBTENTION DES NOUVELLES PHASES A PARTIR DES OXYDES INTERMEDIAIRES.

Pour obtenir les échantillons de PbO₂ à partir des oxydes intermédiaires, on mélange chaque oxyde intermédiaire (PbO_{1,55}, PbO_{1,44} et PbO_{1,33}) avec de l'acide sulfurique de densité 1,28 sous agitation pendant 1 heure, on filtre et on le lave avec de l'eau distillée puis séché pendant une nuit à 105 ° C .

Les poudres des nouvelles phases récupérées sont lavées avec une solution saturée à l'ébullition de l'acétate d'ammonium pour éliminer éventuellement les différents sulfates de plomb. Après filtration, on procède a un lavage avec de l'eau distillée puis un séchage pendant une nuit toujours à 105 ° C.

Ces échantillons sont respectivement nommés comme suit :

- 1- Echantillon **A**, c'est le **A-PbO₂** (PbO₂ frais),
- 2- Echantillon **B**,(Echantillon synthétisé à partir **PbO_{1,55}**) ,
- 3- Echantillon **C**,(Echantillon synthétisé à partir **PbO_{1,44}**) ,
- 4- Echantillon **D**,(Echantillon synthétisé à partir **PbO_{1,33}**) .

Pour l'identification de ces nouvelles phases, nous avons utilisés l'analyse par diffraction de rayons X.

III/ IDENTIFICATION DES ECHANTILLONS PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode Debye-sherrer[106]. Nous avons utilisé un Générateur Philips type PW 1730/10 et une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) avec sélection de la raie $K\alpha$. Les spectres des échantillons sont représentés sur la figure C7.

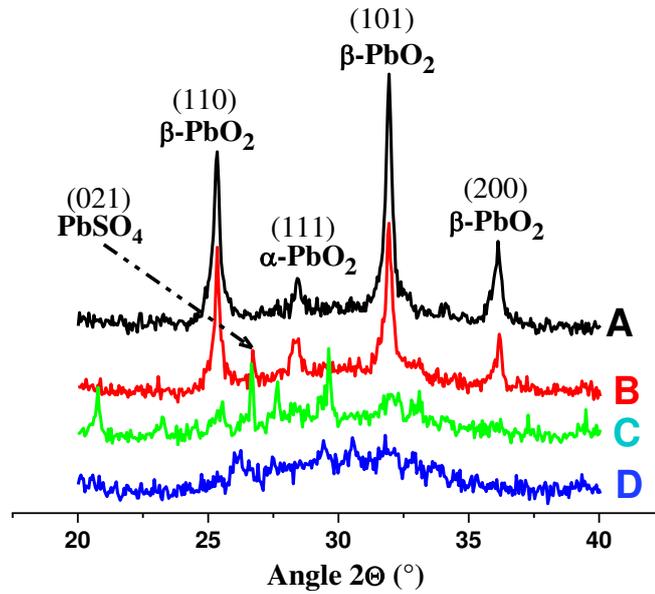


Figure C7: Spectres de diffraction R.X des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.

La figure C7 présente les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des poudres des échantillons **B**, **C** et **D**. Ces spectres seront comparés avec le spectre de l'échantillon **A**. Nous constatons que l'échantillon **B** (échantillon préparé à partir de PbO_{1,55}) présente un motif similaire à celui de l'échantillon **A** (A-PbO₂ frais), avec des pics de α et de β PbO₂ en outre, un nouveau pic est observé à $2\theta = 26,8^\circ$, ce qui est probablement dû à la présence de cristaux de PbSO₄. En effet, les particules de PbO présentes dans les oxydes intermédiaires et en présence de H₂SO₄ subissent une réaction chimique donnant du PbSO₄.

Les autres échantillons, respectivement **C** (échantillon préparé à partir de PbO_{1,44}) et **D** (échantillon préparé à partir de PbO_{1,33}), présentent des profils complètement différents de l'échantillon **A** de référence (A-PbO₂ frais). Ils présentent des phases semi-cristallines. Cela peut s'expliquer par le fait que ces oxydes ont été préparés respectivement à partir des oxydes intermédiaires PbO_{1,44} et PbO_{1,33} qui ont déjà perdu une certaine quantité d'oxygène, en plus de l'eau structurale et il est évidemment difficile de la récupérer à partir de la solution aqueuse lorsqu'elle est traitée avec H₂SO₄.

De la loi de Bragg, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies des spectres des échantillons **A** et **B** et nous les comparons à celles données par les fiches A.S.T.M (American System Testing Métaux) n° 11-549 et 25-447 respectivement de α et β -PbO₂. Les résultats de l'identification des échantillons sont regroupés dans le tableau IVc.

	d (Å)		(h k l)
	Expérimentale	Fiche A.S.T.M	
β-PbO ₂	3,502	3,50	110
	2,793	2,797	101
	2,469	2,480	200
α-PbO ₂	3,117	3,12	111
PbSO ₄	3,329	3,334	021

Tableau IVc: Comparaison entre les valeurs de d expérimentales et celles des fiches ASTM n° 25-447, n° 11-549 et 36-1461 correspondantes respectivement aux variétés β-PbO₂, α-PbO₂ et PbSO₄.

IV/ CARACTERISATION

IV-1) Calcul de la taille des grains

A partir des spectres de diffraction des rayons X (DRX) de la figure C7, nous pouvons calculer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [106].

Le calcul de la taille des particules par exemple de β PbO₂ est basé sur la mesure du centre et de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des raies principales selon les directions hkl respectivement 111 de β PbO₂ (2θ = 25,42).

Etant donné que les échantillons **C** et **D** présentent des profils complètement différents de l'échantillon **A**, on s'intéresse uniquement au calcul de la taille des grains des échantillons **A** et **B**.

La taille moyenne des cristallites pour les échantillons **A** et **B** a été calculée à partir de la largeur totale à la moitié du maximum (FWHM) de la ligne de diffraction 110 en utilisant l'équation de Scherrer. La valeur de la taille des grains des échantillons **A** et **B** est indexée dans le tableau Vc

Echantillon	Taille des grains (nm)
A	22,30
B	14,85

Tableau Vc: Valeur de la taille des grains des échantillons **A** et **B**

L'échantillon **B** donne une taille de cristallite de 14,85 nm inférieure à celle de l'échantillon **A** qui a une valeur de 22,30 nm. Par conséquent, l'échantillon **B** est plus amorphe que l'échantillon **A** (PbO₂ frais), ce qui confirme les résultats de l'analyse chimique.

D'après le tableau Vc, on remarque que la désoxygénation de PbO₂ frais (l'échantillon **A**) par effet thermique influe sur la structure sur la structure cristallographique initiale et la taille des cristallites de PbO₂ formé.

De ce résultat on peut déduire que la désoxygénation de PbO₂ (échantillon **A**) a une préférence vis-à-vis de la molécule d'eau que du groupement hydroxyle. Ce ci peut être expliqué par le faite que la molécule d'eau a un pouvoir couplant plus important à celui des groupements hydroxylOH grâce au doublet électrique qu'offre l'atome d'oxygène, ce qui donne une augmentation de la partie gel (amorphe) et une diminution de la partie cristalline, c'est une amorphisation du grain de PbO₂ au niveau de l'échantillon **B**.

IV-2) Caractérisation microscopique par le MEB.

Pour examiner la structure et la morphologie des grains de nos échantillons préparés, nous avons suivi l'évolution de l'état de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope de type JEOL200CX.

Les figures C8, C9, C10 et C11 représentent les images des particules par MEB et des agrégats des échantillons **A**, **B**, **C**, et **D**.

On remarque que l'hydratation par acidification (milieu H₂SO₄) après désoxygénation par effet thermique de formation affecte beaucoup la morphologie de la masse active positive.

On observe que les échantillons **A** et **B** sont composés d'un ensemble de particules individuelles en forme d'aiguilles de taille différente formant ainsi des agglomérats par contre les échantillons **C** et **D** sont constitués d'un ensemble de cristaux plus compact de même forme.

Les images montrent pour les deux variétés des échantillons **A** et **B** que les poudres sont formées de grains de PbO₂ nano métriques assemblées entre eux, formant des agglomérats, qui à leur tour forment des agrégats. Aussi d'après la morphologie de ces poudres on peut dire que le mécanisme de formation de PbO₂ passe par une phase de précipitation de PbO₂ par action de H₂O sur Pb⁴⁺.

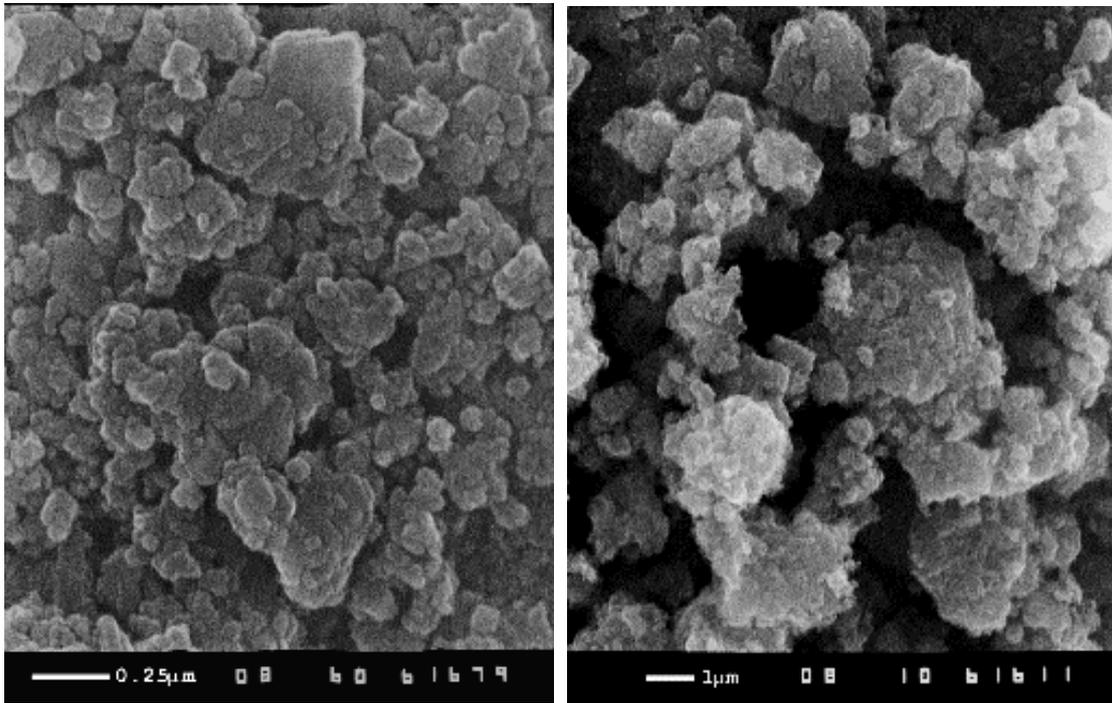


Figure C8:Images microscopiques des cristaux de l'échantillon A.

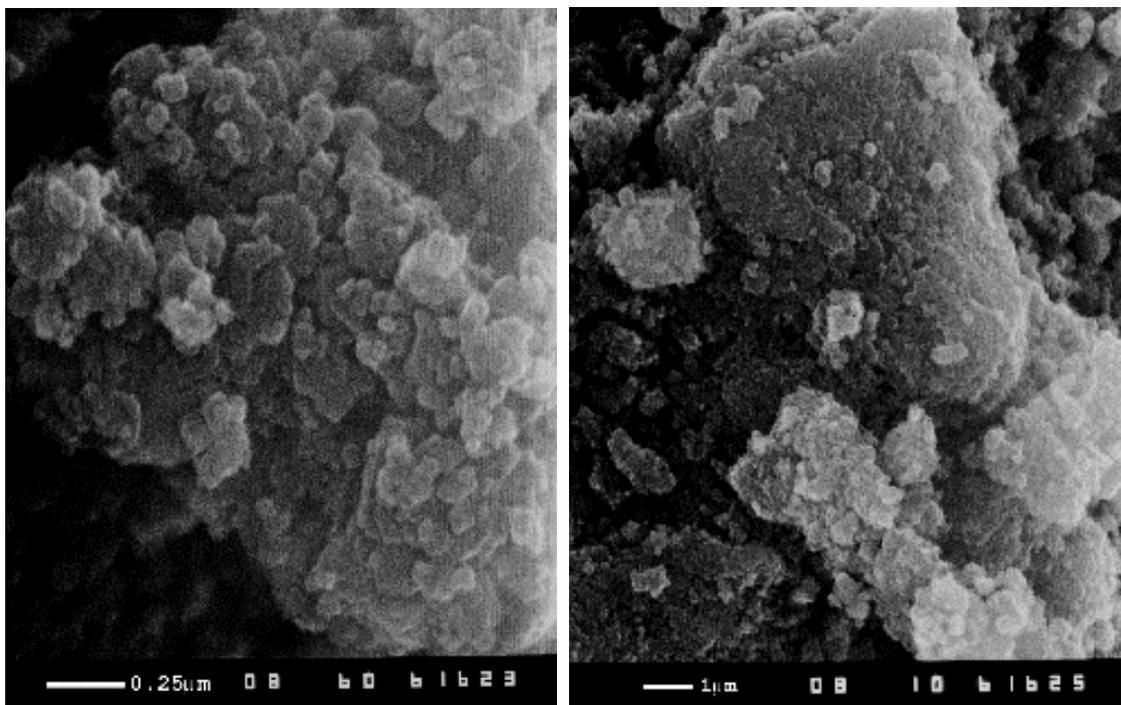


Figure C9:Images microscopiques des cristaux de l'échantillon B.

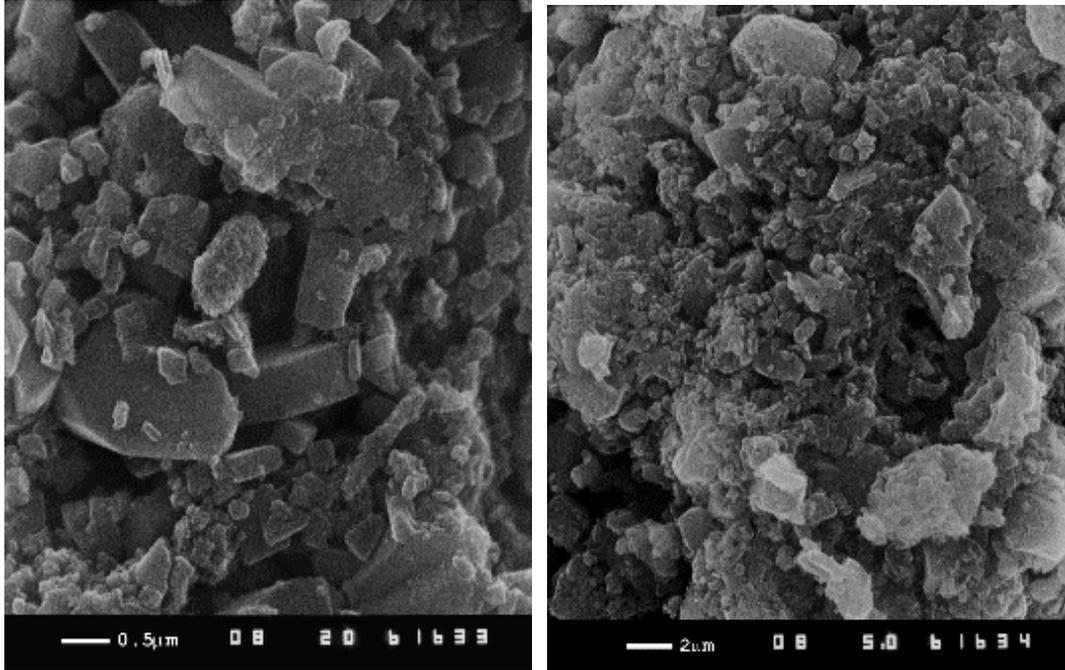


Figure C10:Images microscopiques des cristaux de l'échantillon C.

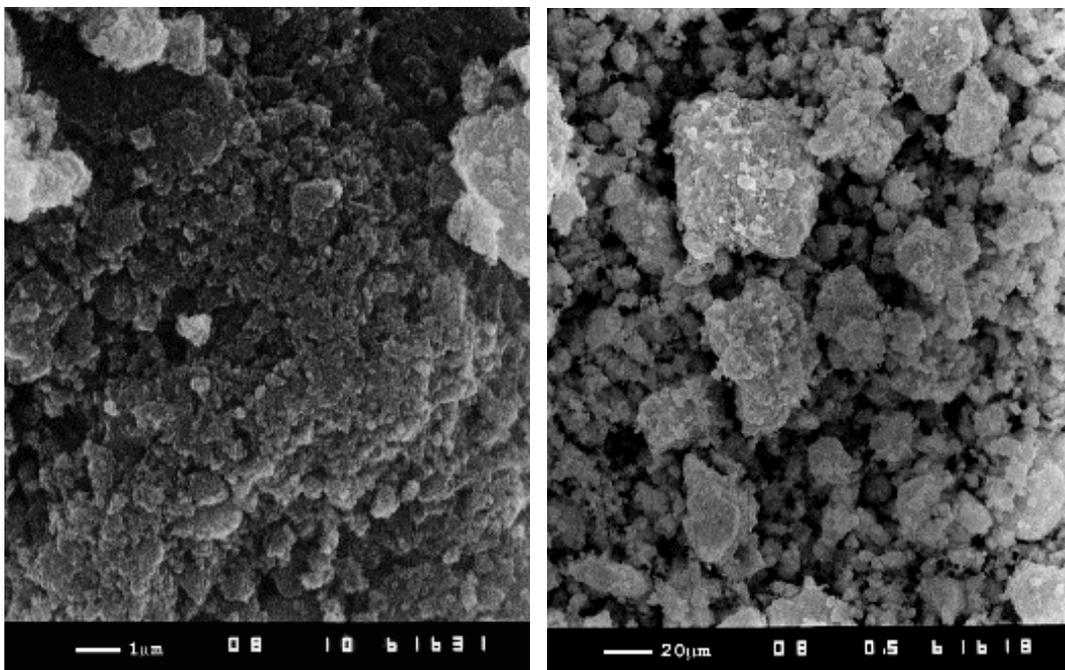


Figure C11:Images microscopiques des cristaux de l'échantillon D.

**Chapitre C3 : ANALYSES CHIMIQUE ET THERMIQUE ET
FORMALISME DES NOUVEAUX ECHANTILLONS DE PbO₂.**

I/ ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE PbO₂

Détermination de la teneur des Pb⁴⁺, Pb²⁺ et Pb_{Total} dans PbO₂.

I-1/ Détermination du Pb⁴⁺ dans PbO₂ par analyse chimique

Pour bien illustrer le rôle des OH⁻ dans le mécanisme de réduction, nous avons effectué des analyses pour la détermination des teneurs en ions Pb⁴⁺ par titrage iodométrique et du plomb total par analyse thermogravimétrique car il existe une corrélation entre la teneur d'hydrogène dans PbO₂ (mesurée par transmission de neutron) et la différence entre le Pb total et Pb⁴⁺. En conséquence il a été suggéré que l'incorporation d'une quantité d'hydrogène dans PbO₂ lors de sa formation peut entraîner la substitution d'une fraction d'ions Pb⁴⁺ par des ions Pb²⁺[122]

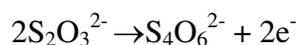
La teneur en Pb⁴⁺ est déterminée par titrage en retour de l'iode par le thiosulfate de sodium en utilisant un titrimètre 645 Multi-DosimatMetrohm.

Une masse de chaque échantillon est mélangée avec les réactifs suivants :

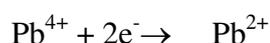
- 1- 1,2g de KI,
- 2- 30g d'acétate de sodium
- 3- 50 ml d'acide acétique à 20%.

Après agitation jusqu'à dissolution complète des grains, on ajoute 2 à 3 ml d'Amidon et on titre la solution jusqu'à sa décoloration. Lors du dosage on a :

Oxydation du réducteur le plus fort qui le S₂O₃²⁻.



Réduction de l'oxydant le plus fort



La teneur en Pb⁴⁺ est calculée par la formule suivante :

$$\%PbO_2 = \frac{V_t \cdot f_t \cdot 100}{E}$$

Où V_t est le volume du thiosulfate de sodium : Na₂S₂O₃ (0,1N).

f_t est l'équivalent gramme (11,96mg de PbO₂).

E est la masse de l'échantillon de PbO₂.

D'après l'analyse le pourcentage de PbO₂ est :

$$\%PbO_2 = \frac{V_t \cdot 1,196 \cdot 100}{40} = \frac{V_t \cdot 1,196}{0,40}$$

Partie C :Préparation et caractérisation des échantillons

Chapitre C3 : Analyseschimiqueet thermiqueet formalisme des nouveaux échantillonsde PbO₂.

Pour l'échantillon **A**
Volume de Na₂S₂O₃ = 28,9ml

$$\%PbO_2 = \frac{28,9 \cdot 1,196}{0,4} = 85,51\%$$

Pour l'échantillon **B**

Volume de Na₂S₂O₃ = 31 ml

$$\%PbO_2 = \frac{31 \cdot 1,196}{0,4} = 92,69\%$$

On remarque que la présence des Pb⁴⁺ est nettement supérieure dans l'échantillon **B**, plus de 8% par rapport à l'échantillon **A**.

I-2/ Détermination du Pb_{Total} dans PbO₂ par analyse thermogravimétrique

Nous avons déterminé la teneur en Pb_{Total}(Pb⁴⁺ + Pb²⁺) dans les différents oxydes en adoptant la méthode déduite des analyses thermogravimétriques.(Voir annexeII) [122]

Les résultats de l'analyse chimique des teneurs en Pb⁴⁺, Pb²⁺ et Pb total sont regroupés dans le tableau VIc.

	% Pb ⁴⁺	% Pb _{Total}	% Pb ²⁺
A	85,51	86,49	14,01
B	92,69	86,49	15,26

Tableau VIc: Différents pourcentages des Pb_{Total}, Pb⁴⁺ et Pb²⁺.

II/ ANALYSE THERMIQUE DES ECHANTILLONS.

Dans le but de savoir la localisation de l'eau de structure et de surface, nous nous proposons d'effectuer dans ce sous chapitre,un traitement thermique à température fixe, pendant une durée de 8heures, pour les deux chantillons**A** et **B**, Les quatres valeurs de températures que nous avons choisies sont : 140°C, 180°C, 200°C et 250°C.

Les histogrammes de la perte de masse en fonction de la température relatives aux deux variétés sont illustrées par la figure C12.

Partie C :Préparation et caractérisation des échantillons
Chapitre C3 : Analyseschimiqueet thermiqueet formalisme
 des nouveaux échantillonsde PbO₂.

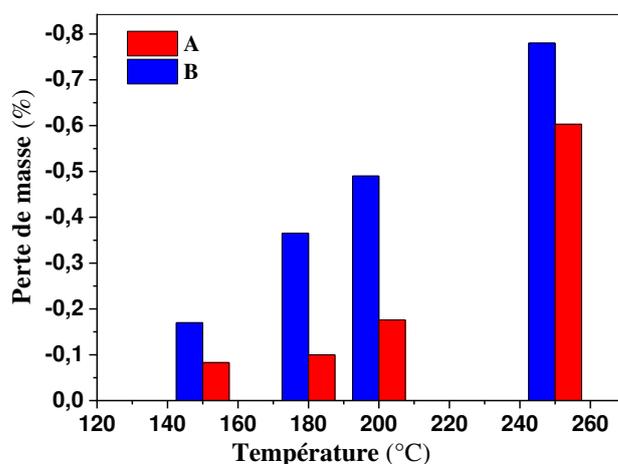


Figure C12:Histogrammes de la perte de masse

Les quantités d'eau physisorbée et chimisorbée déduites de la figure C12 pour les deux échantillons sont résumées dans le tableau VIIc.

Echantillon	Eau de surface (%)	Eau de structure (%)
A	0.079	0.363
B	0.169	0.584

Tableau VIIc:Quantités d'eau physisorbée et chimisorbée dans les échantillons **A** et **B**.

Les données du tableau VIIcmontrent encore une fois que l'échantillon **B** est plus hydraté et amorphe que l'échantillon**A**.

L'étude de la répartition de cette eau de surface et de structure est montré sur la figure C13.

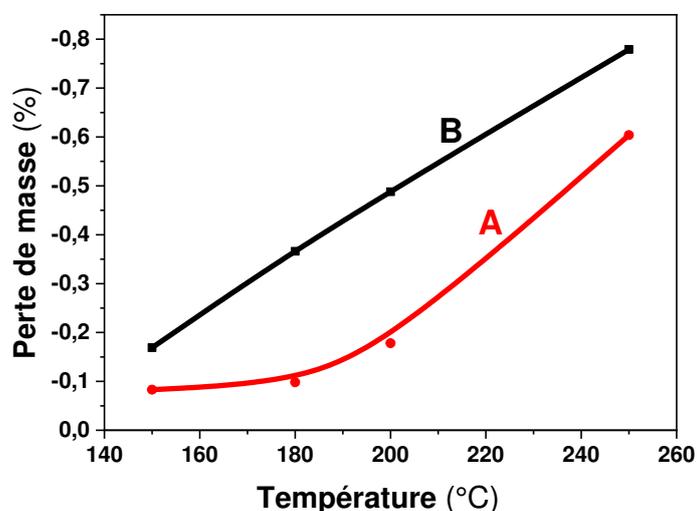


Figure C13: Variation de la perte de masse sous effet thermique

Nous remarquons que la perte de masse se fait d'une manière linéaire pour le cas de l'échantillon **A**, par contre dans l'échantillon **B**, elle se fait selon une hyperbole dont le sommet est situé vers 188°C, retourné vers le bas.

Ceci montre que l'extraction de l'oxygène se fait d'une manière différente d'un échantillon à un autre, ce qui montre un apport d'énergie de desoxylation dans l'échantillon **A**, que dans l'échantillon **B**.

III/ DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLE DE H₂O DE SURFACE ET DE OH⁻ DE STRUCTURE.

Nous avons calculé les valeurs des pertes de masse correspondantes aux températures 150 °C et 230°C, la première température correspond à la perte d'eau de surface, la deuxième correspond à la perte d'eau de structure.

Sur la figure C14, nous représentons l'évolution de la perte d'eau de surface et l'évolution de la perte d'eau de structure.

Les valeurs de perte de masse déduites à partir de la courbe d'ATG de la figure C2 sont :

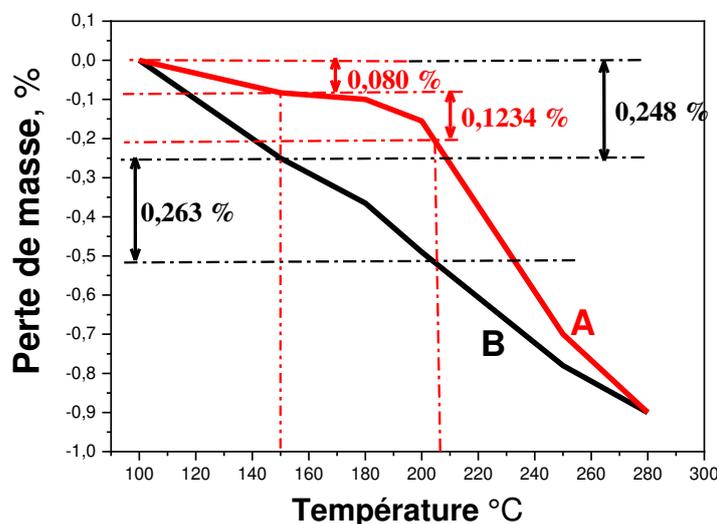


Figure C14 : Valeurs en pourcentage d'eau physisorbée et chimisorbée

A) Echantillon **A** :

1- Entre la température ambiante et 150 °C la perte de masse est égale à **0,080%** :

Cette masse représente la masse d'eau de surface

100 g de l'échantillon **A** (A-PbO₂) → **0,080 g** d'eau de surface.

239,19 g (1 mole de PbO₂) → 0,1914 g d'eau de surface.

Partie C :Préparation et caractérisation des échantillons
Chapitre C3 : Analyseschimiqueet thermiqueet formalisme
des nouveaux échantillonsde PbO₂.

Le nombre de mole de cette eau de surface sera :

$$0,1914 : 18 = \underline{\mathbf{0,0106}}$$
 moles d'eau de surface

2- Entre la température 150 et 230 °C, la perte de masse est égale à **0,1234%**.

Cette masse représente la masse des OH⁻ (eau de structure).

$$100 \text{ g de l'échantillon A (A-PbO}_2) \rightarrow \mathbf{0,1234 \text{ g}}$$
 de OH⁻.

$$239,19 \text{ g (1 mole de PbO}_2) \rightarrow \mathbf{0,2951 \text{ g}}$$
 de OH⁻.

Le nombre de mole de OH⁻:

$$0,2951 : 17 = \underline{\mathbf{0,0173}}$$
 moles de OH⁻.

Ainsi donc la formule de l'échantillon **A** (A-PbO₂) s'écrit :



B) Echantillon **B** :

1- Entre la température ambiante et 150 °C la perte de masse est égale à **0,248%**:

Cette masse représente la masse d'eau de surface

$$100 \text{ g de l'échantillon B (B-PbO}_2) \rightarrow \mathbf{0,248 \text{ g}}$$
 d'eau de surface.

$$239,19 \text{ g (1 mole de PbO}_2) \rightarrow \mathbf{0,5931 \text{ g}}$$
 d'eau de surface.

Le nombre de mole de cette eau de surface sera :

$$0,59314 : 18 = \underline{\mathbf{0,3295}}$$
 moles d'eau de surface

2- Entre la température 150 et 230 °C, la perte de masse est égale à **0,263%** .

Cette masse représente la masse des OH⁻ (eau de structure).

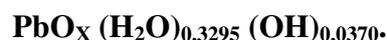
$$100 \text{ g de l'échantillon B (B-PbO}_2) \rightarrow \mathbf{0,263 \text{ g}}$$
 de OH⁻.

$$239,19 \text{ g (1 mole de PbO}_2) \rightarrow 0,6290 \text{ g}$$
 de OH⁻.

Le nombre de mole de OH⁻:

$$0,6290 : 17 = \underline{\mathbf{0,0370}}$$
 moles de OH⁻.

Ainsi donc la formule de l'échantillon **B** (B-PbO₂) s'écrit :



L'analyse chimique des échantillons **A** et **B** est résumée dans le tableau VIIc. À partir de ces données, nous pouvons voir que les deux poudres ont une composition chimique différente, en plus l'échantillon **B** contient plus d'eau structurale que l'échantillon **A**.

IV/ CONCLUSION ET FORMALISME PROPOSE.

Les résultats déduits des analyses chimiques et thermogravimétriques sont rassemblés dans le tableau VIIIc.

	%PbO ₂	Pb ⁴⁺ (mole)	Pb ²⁺ (mole)	H ₂ O (mole)	OH (mole)
A	72,76	0,840	0,139	0,0106	0,0173
B	72,48	0,836	0,150	0,3295	0,0370

Tableau VIIIc: Tableau récapitulatif des résultats des analyses.

A partir de ces résultats on remarque que l'échantillon **B** présente un déficit en Plomb par rapport à l'échantillon **A**. D'après Rüetschi[62] il s'agit d'un déficit en Pb⁴⁺ dans la structure de l'échantillon **B**. Ce déficit est comblé par les espèces protonées présentes sous forme de groupements hydroxyles. Ce qui explique la teneur en OH⁻ élevée dans l'échantillon **B** par rapport à l'échantillon **A**. Au vu de ces constatations nous proposons les formalismes suivants respectivement pour les échantillons **A** et **B**.



**PARTIE D : ETUDE DU MECANISME DE REDUCTION DES
ECHANTILLONS DE PbO₂ EN MILIEU SULFURIQUE.**

Chapitre D1. ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE EN ELECTRODES SEPARÉES

I / INTRODUCTION.

Les batteries au plomb restent les plus utilisées dans les systèmes de stockage et dominant le marché mondial. La sensibilisation du public en matière d'environnement a conduit à de nombreux efforts de recherche sur le recyclage et l'amélioration des performances de ces batteries [123-125].

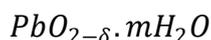
Depuis l'invention de La batterie au plomb en 1859 par G. Planté, le bioxyde de plomb est l'élément le plus important dans la batterie, il est utilisé comme masse active dans les électrodes des générateurs, donc les performances électrochimiques de la batterie sont liés a la réactivité électrochimique du bioxyde de plomb (PbO₂).

La réactivité électrochimique de PbO₂ est liée directement à l'existence d'espèces protonées dans les zones de gel. [54, 123-125].

Le dioxyde de plomb préparé par voie électrochimique est non stœchiométrique, alors que le PbO₂ préparé chimiquement est presque stœchiométrique [54,80].

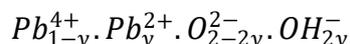
Pour ce composé, divers formalismes ont été proposés, on cite :

- 1- J.P. Pohl et al.[52,58] ont écrit le composé sous la forme :



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

- 2- Rüetschi *et al.* [62,63] ont proposé un schéma détaillé sur la structure cristallographique de PbO₂ et sur la base de ce modèle ils attribuent au PbO₂ la formule chimique suivante :



ils désignent par y, la fraction d'ions Pb⁴⁺ et ions Pb²⁺ substitués par des ions OH⁻.

L'origine de l'activité électrochimique de PbO₂ est essentiellement liée à la présence d'espèces H. Pavlov [126] montré que la masse active de dioxyde de plomb est un système gel-cristal à conductivité protonique et électronique. En utilisant la technique XPS, l'auteur [127] a constaté que plus de 30% de la couche superficielle de PbO₂ était hydratée.

Fitas et al [128-132], ont constaté que l'activité électrochimique du PbO₂ dépend de l'eau de surface et de l'eau de structure.

Dans cette partie (partie D), nous allons comparer les performances électrochimiques à savoir la capacité charges décharges de PbO₂ récupéré à partir des oxydes intermédiaires

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées

PbO_{1,55}(échantillons **B**) , PbO_{1,44}(échantillons **C**) ,et PbO_{1,33}(échantillons **D**) en contact avec une solution d'acide sulfurique avec le PbO₂ des plaques positives d'une batterie usagée.

Pour bien illustrer le rôle des OH⁻ dans le mécanisme de réduction, nous nous proposons d'effectuer des études chronopotentiométriques en milieu sulfurique avec des échantillons de PbO₂ n'ayant subi aucun traitement (échantillon **A**) et les échantillons issus des oxydes intermédiaires traités (échantillons **B**, **C**, et **D**).

II/ ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE EN ELECTRODES SEPARÉES.

II-1) Montage utilisé.

Pour cela, nous avons effectué des décharges lentes en imposant à l'électrode de travail une intensité de densité de courant cathodique allant de 5 à 40 mA/cm² pour chaque échantillon.

L'étude a été effectuée en électrode séparée, c'est à dire avec trois électrodes afin d'étudier uniquement la cinétique de l'électrode de travail.

Pour les tests électrochimiques, nous avons utilisé :

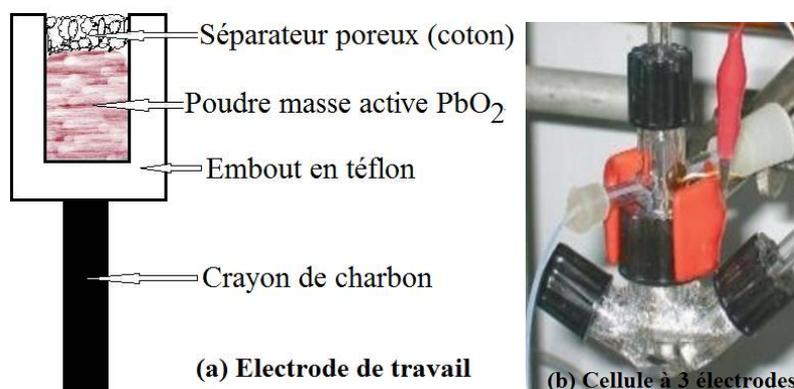
- Un potentiostat type Voltalab PGZ301
- Un montage classique à trois électrodes qui se compose (figure D1):

1- d'une électrode de travail qui est une poudre de PbO₂ placée dans un embout de téflon en contact avec un crayon de charbon qui sert comme conducteur électronique (figure D2).

2- d'une électrode de référence spécifique au milieu d'étude : Hg/Hg₂SO₄.

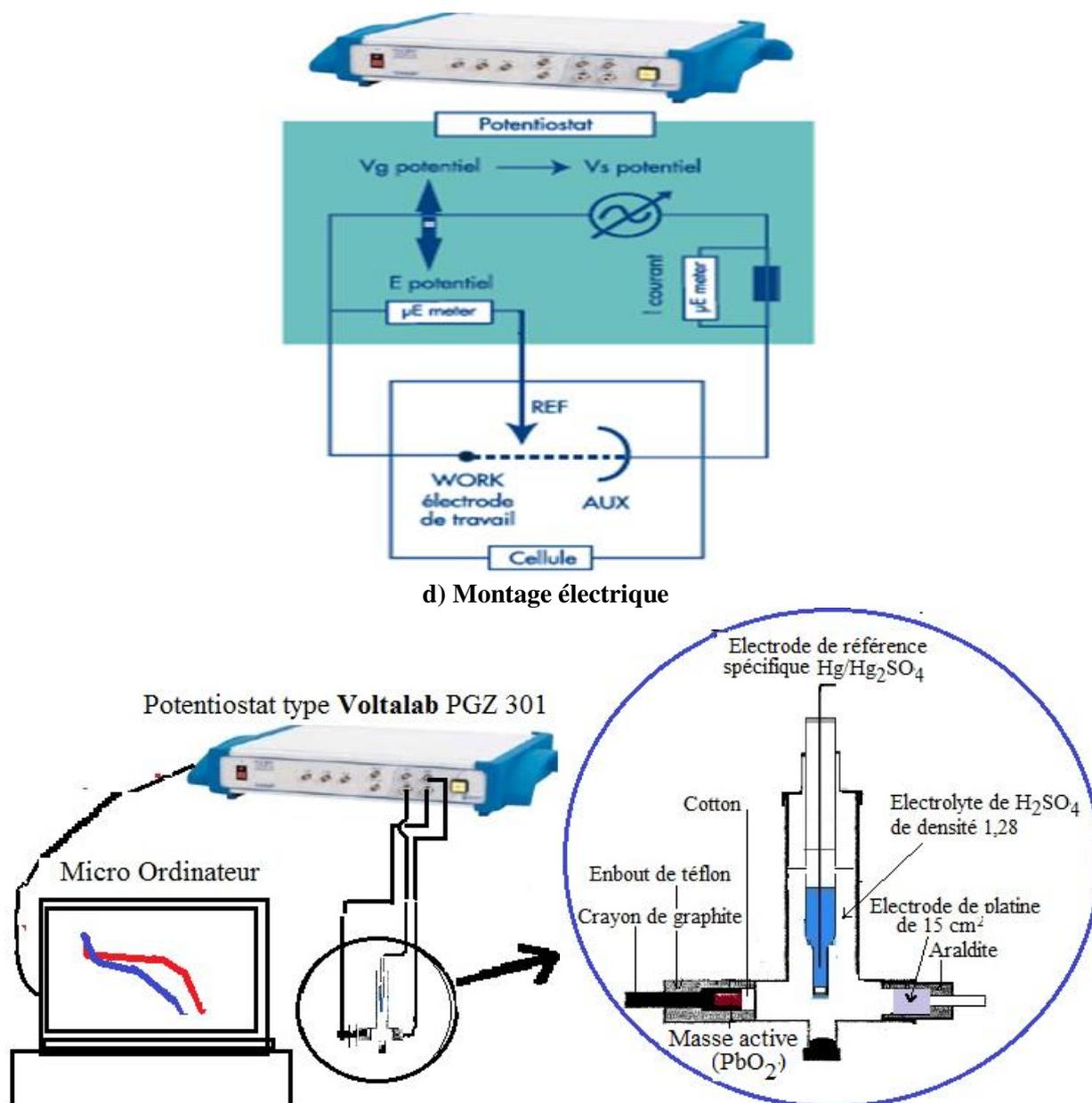
3- d'une contre électrode de platine de 15 cm² de surface.

L'électrolyte utilisé est une solution d'acide sulfurique de densité 1,28 g/cm³ (électrolyte de la batterie de traction).



Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO_2 en milieu sulfurique

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées



Potentiostat type Voltalab PGZ 301

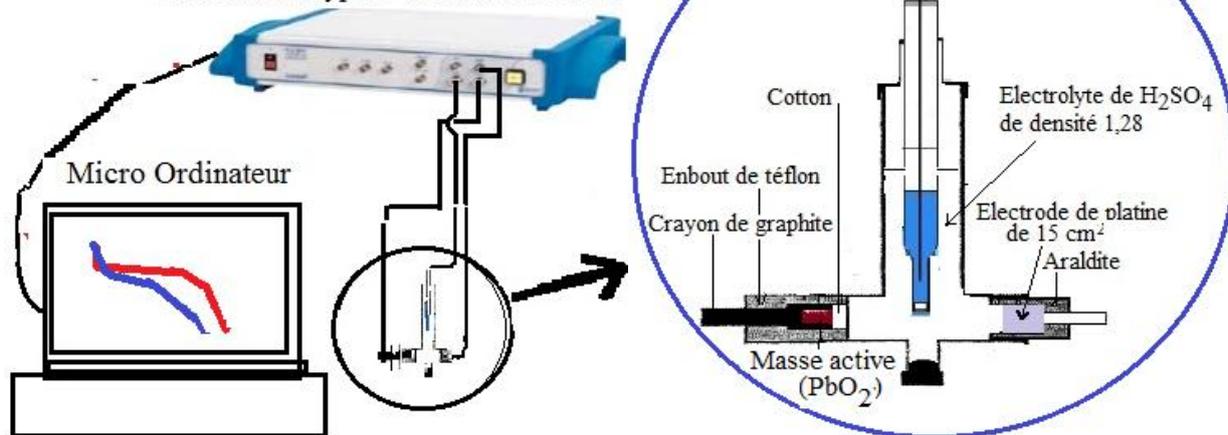


Figure D1: Electrode de travail, le potentiostat, la cellule et le montage électrique.

Les électrodes ont été déchargées sous une densité de courant de 5, 10, 20, 30 et 40 mA/cm^2 .

Les courbes de décharge $e=f(t)$ pour une intensité de courant cathodique de 10 mA/cm^2 sont représentées sur la figure D2 pour les échantillons **A** et **B** et sur la figure D3 pour les échantillons **C** et **D**.

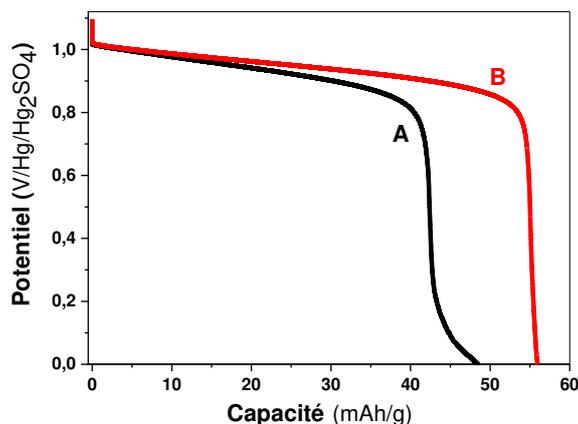


Figure D2: courbes de décharge des échantillons **A** et **B** pour $\hat{I} = -10 \text{ mA/cm}^2$

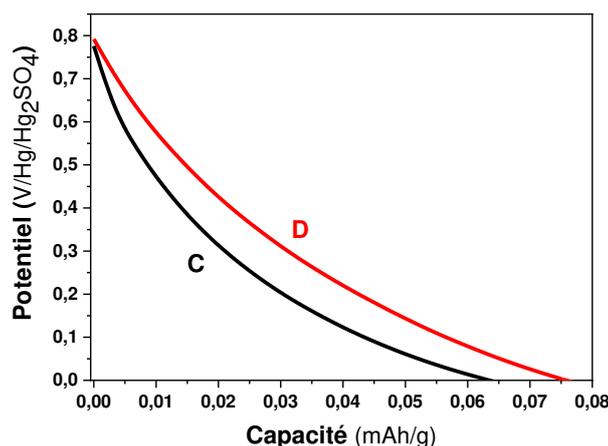


Figure D3: courbes de décharge des échantillons **C** et **D** pour $\hat{I} = -10 \text{ mA/cm}^2$

II-2) Résultats expérimentaux et interprétations.

Sur la figure D2, les courbes de décharge pour une intensité de courant cathodique de 1 mA/cm^2 des échantillons **A** et **B** présentent un palier de réduction situé à un potentiel de $1,03 \text{ V/Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ caractéristique de la réaction de réduction de PbO_2 en PbSO_4 , suivi d'une chute brusque de potentiel.

Nous remarquons que l'échantillon **B** présente des performances électrochimiques meilleures que l'échantillon **A** soit au niveau de la chute ohmique ou sur la capacité électrochimique avec une différence de $25,67\%$. Ceci peut être lié à l'augmentation de la teneur en eau précédemment démontrée par les analyses chimiques et thermiques.

Les courbes de décharge pour une intensité de courant cathodique de 10 mA/cm^2 des échantillons **C** et **D** présentées sur la figure D3 montrent que les deux échantillons **C** et **D** ne

Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂ en milieu sulfurique

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées

sont pas stables en présence de l'acide sulfurique et donnent un potentiel de circuit ouvert inférieur à celui de l'échantillon **B** et présentent des capacités de décharge très faibles, ce qui explique leur faible activité. Cette instabilité conduit à une très mauvaise conductivité électrique, protonique.

Vu la très faible activité des échantillons **C** et **D**, nous nous intéressons dans nos prochains travaux uniquement aux échantillons **A** et **B**.

D'après Fitas et al [128-132], la présence du palier est liée à l'existence de l'eau de structure (chimisorbée). Le départ de cette eau semble avoir une influence beaucoup plus importante sur les caractéristiques électrochimiques de PbO₂. Pour expliquer la différence de la durée de décharge entre les échantillons **A** et **B**, nous avons tracé sur la courbe D4, la variation de la perte de masse en fonction de la température pour les échantillons **A** et **B** entre la température ambiante et 250°C. Dans cette plage de température, la perte de masse correspond à la perte de l'eau de surface et de structure.

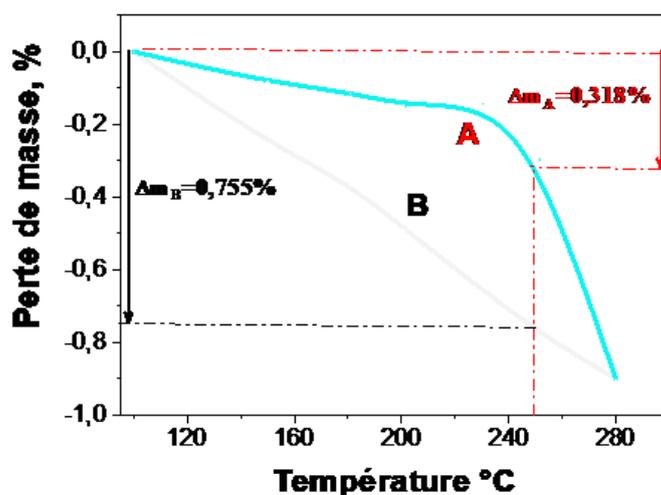


Figure D4 : variation de la perte d'eau en fonction de la température pour les échantillons **A** et **B**

Selon la figure D4 nous remarquons que l'échantillon **B** contient une quantité d'eau de structure plus importante que l'échantillon **A**. Le tableau Id regroupe les pourcentages de la teneur en eau des échantillons **A** et **B**.

Echantillons	Eau physisorbée (eau de surface)	Eau chimisorbée (eau de structure)
A		0,318 %
B		0,755 %

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées

Table Id: Teneur en eau des échantillons **A** et **B**.

Nous remarquons qu'il y a 2,37 fois (0,755/ 0,318) plus d'eau de surface et de structure dans l'échantillon **B** que dans l'échantillon **A**, cette supériorité dans l'eau confirme les résultats de la décharge (figure D2).

III/ ETUDE THERMODYNAMIQUE

Pour bien illustrer le rôle de l'eau de structure sous forme des OH⁻ dans le mécanisme de réduction au sein des structures des échantillons **A** et **B**, nous nous proposons d'effectuer des études de décharges en milieu sulfurique, en imposant à l'électrode de travail des différentes densités de courant cathodique a savoir 5, 10, 20, 30 et 40 mA/cm².

Les courbes de décharge sont représentées sur les figures D5 et D6.

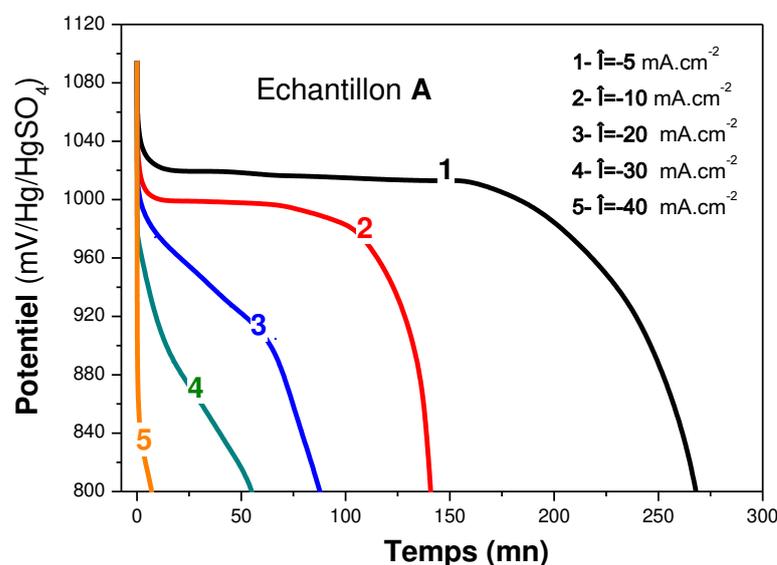


Figure D5 : Courbes de décharges à différentes densités de courant cathodique de l'échantillon **A**.

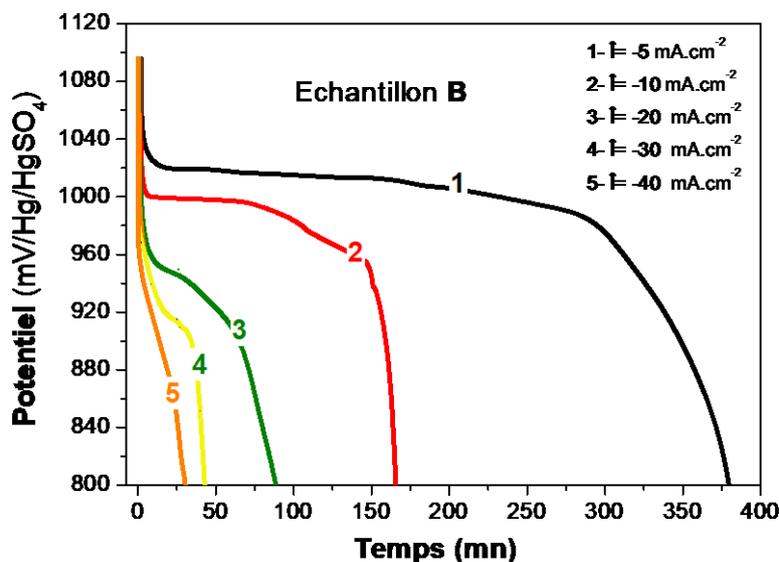


Figure D6 : Courbes de décharges à différentes densités de courant cathodique de l'échantillon **B**.

Sur les figures D5 et D6, nous remarquons qu'au cours des décharges des différentes électrodes, une diminution de la conductivité totale, qui est traduite par une chute ohmique qui augmente avec la densité de courant de décharge et déplace le palier vers des potentiels plus bas. En plus et à forte densité de courant, ce palier caractéristique tend à disparaître au fur et à mesure que la densité de courant de décharge augmente.

Cette diminution de tension est beaucoup plus marquée dans le cas de l'échantillon **A** que dans l'échantillon **B**.

Ceci montre bien que la présence du palier est liée à l'existence de l'eau de structure. La quantité et la répartition de cette eau semble avoir une importante influence sur les caractéristiques électrochimiques de PbO₂.

IV/ ETUDE CAPACITIVE

IV-1) Evolution de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant.

L'examen de la courbe de variation de la valeur de la capacité de décharge en fonction des différentes valeurs de densité de courant des échantillons **A** et **B** déduites à partir des courbes de décharge des figures D5 et D6 est représentée sur la figure D7.

Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂ en milieu sulfurique

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées

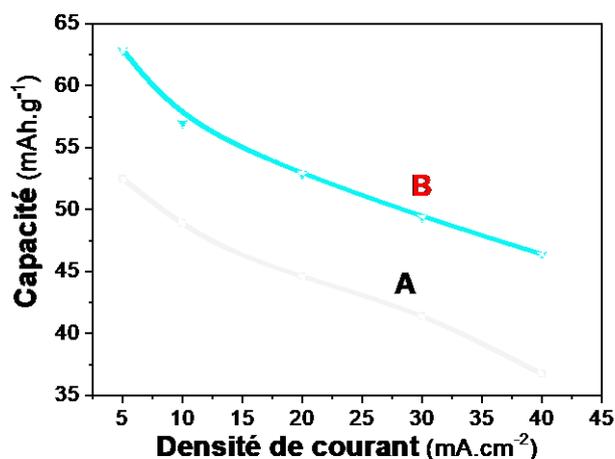


Figure D7 : Courbes de l'évolution de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant des échantillons A et B

Les courbes de la figure D7 montrent que l'échantillon B. présentent une capacité de décharge supérieure à celle de l'échantillon A pour toutes les densités de courant de décharge avec une moyenne de 18,25%.

Nous remarquons une diminution de la capacité quand la densité de courant de décharge augmente et ceci pour les deux échantillons A et B. Cette diminution est beaucoup plus importante pour l'échantillon A que l'échantillons B, et elle évolue linéairement selon deux étapes pour les deux échantillons.

La figure D8 illustre l'évolution de la pente de chaque étape de la capacité en fonction de la densité de courant pour l'échantillons A et B.

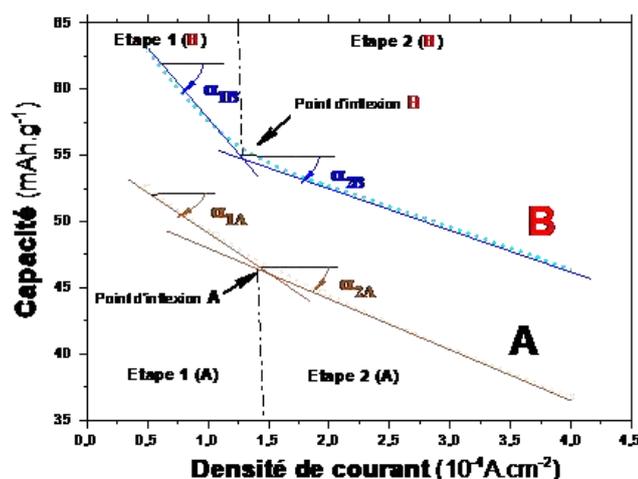


Figure D8 : Courbes de l'évolution de la pente de chaque étape de la capacité en fonction de la densité de courant pour l'échantillons A et B

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées

L'évolution de la capacité en fonction de la densité de courant présente deux étapes linéaires sous la forme $y=ax + b$.

Le tableau II d regroupe les valeurs des pentes de la variation de la perte de capacité en fonction de la densité de courant.

échantillon		densité de courant \hat{I}	Pente
A	Etape 1	$5 < \hat{I} < 14,58$	-0,631
	Etape 2	$14,58 < \hat{I} < 40$	-0,327
B	Etape 1	$5 < \hat{I} < 12,56$	-1,04
	Etape 2	$12,56 < \hat{I} < 40$	-0.316

Tableau II d: Teneur en eau des échantillons **A** et **B**.

La valeur des pentes de l'étape 2 pour les deux échantillons sont de même ordre de grandeur, par contre celles de l'étape 1, l'échantillon **A** est beaucoup plus affecté que l'échantillon **B**. Le rapport entre les valeurs des pentes dans l'étape 1 est de $k_B/k_A=1,64$.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à forte densité de courant de décharge, la diffusion du proton au sein de la maille de PbO₂ se fait difficilement, c'est-à-dire les Pb⁴⁺ n'auront pas le temps de se réduire en profondeur en Pb²⁺, par contre pour des faibles valeurs de densité de courant de décharge, la diffusion du proton est très fluide, et la réduction des Pb⁴⁺ en Pb²⁺ est très favorable dans l'échantillon **B**, car ce dernier possède une eau de structure sous forme d'hydroxyl OH importante et bien répartie.

Pour confirmer ces résultats, nous allons étudier la valeur de la perte de capacité de décharge (calculée à partir des données des figures D2 et D3) en fonction de la densité de courant qui est représentée sur la figure D9.

Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂ en milieu sulfurique

Chapitre D1 : Etude chronopotentiométrique en électrodes séparées

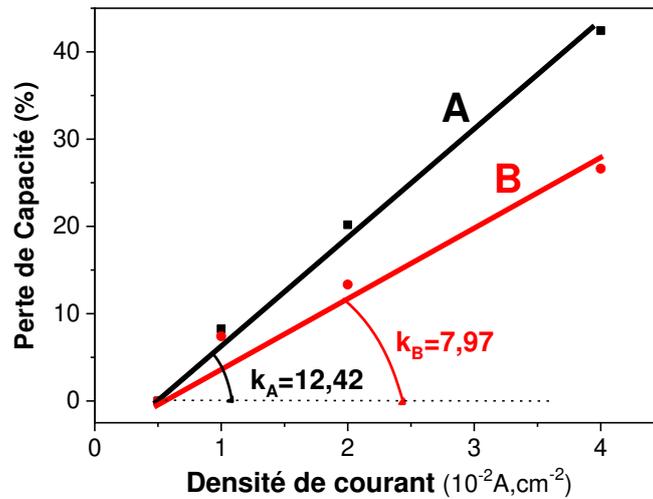


Figure D9 : Courbes de l'évolution de la perte de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant des échantillons A et B

La perte de la capacité en fonction de la densité de courant de décharge évolue linéairement sous forme $P=kd$ pour les deux échantillons A et B, avec :

P : perte de la capacité.

d : densité de courant de décharge.

k : pente de la droite

A partir des courbes de la figure D9, on a calculé la valeur de la pente pour chaque échantillon :

$$k_A=12,42 \quad k_B=7,97 \quad \text{le rapport } k_A/k_B=1,56$$

La perte de la capacité pour l'échantillon A est 1,56 fois plus grande que celle de l'échantillon B, ceci confirme la valeur illustrée dans le tableau B, (rapport 1,64).

Chapitre D2 : ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS

I/ EVALUATION DE LA CHUTE OHMIQUE ET LA RESISTANCE INTERNE DE L'ELECTRODE.

La chute ohmique est évaluée par la diminution brusque de la tension d'électrode juste après imposition du courant comme le montre la figure D10.

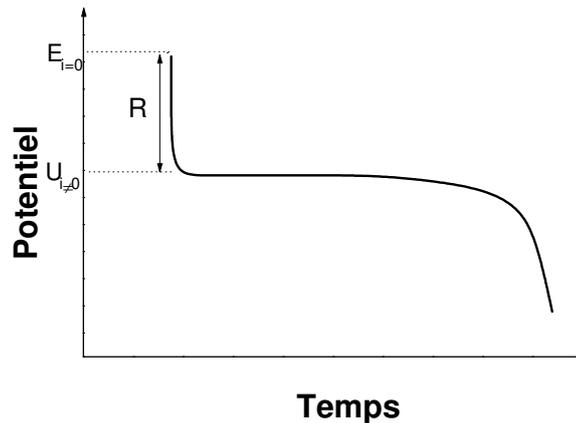


Figure D10: Evaluation de la chute ohmique.

La résistance interne de l'électrode de travail est déterminée par la loi d'Ohm appliquée aux bornes de la cellule de mesure. Elle peut être calculée à partir de la relation suivante:

$$r = \frac{E - U(t)}{I} = \frac{\Delta E}{I} \quad \text{où}$$

E est la tension de l'électrode de l'échantillon à $t=0$.

$U(t)$ est la tension de l'électrode de l'échantillon à $t \neq 0$.

I est l'intensité de courant de décharge

et $\Delta E = E - U(t)$ est la chute ohmique.

La résistance interne de l'électrode est évaluée à partir des courbes de décharges représentées sur les figures D2 et D3 (chapitre D1).

Pour estimer la valeur de la résistance interne de l'électrode, nous avons représentés sur la figure D11, les valeurs des chutes ohmiques des quatres échantillons **A**, **B**, **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à **-10mA/cm²**.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

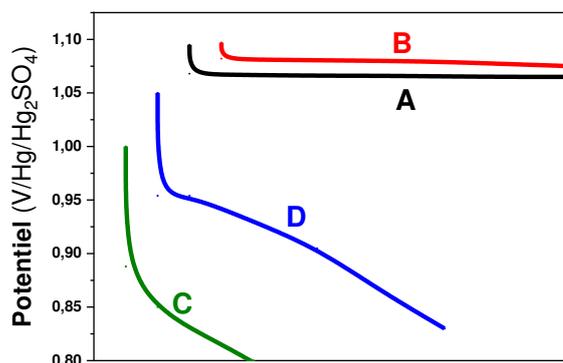


Figure D11: Evaluation de la chute ohmique des quatre échantillons **A**, **B**, **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 .

Sur la figure D11, nous constatons que la chute ohmique est nettement supérieure dans le cas des échantillons **C** et **D**, par contre elle est moindre pour les échantillons **A**, **B**. De même l'échantillon **A** a une chute ohmique légèrement supérieure à celle de l'échantillon **B**.

Vu le grand écart entre les chutes ohmiques, nous avons évalué la résistance interne dans deux cas différents, le premier cas pour les échantillons **A** et **B**, le second cas pour les échantillons **C** et **D**.

Sur la figure D12 qui représente les décharges des échantillons **A**, **B**, nous "zoomons" la chute ohmique pour les échantillons **A**, **B**. Les valeurs sont illustrées dans le tableau III d.

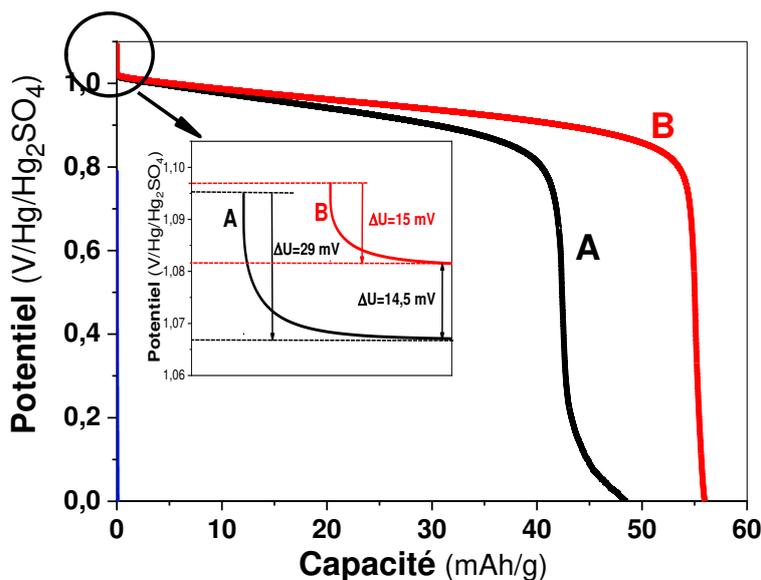


Figure D12: Evaluation de la chute ohmique des échantillons **A** et **B** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 .

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

Des agrandissements de la chute ohmique des échantillons **C** et **D**, sont représentés sur la figure D13, ces valeurs sont groupées dans le tableau IIIId.

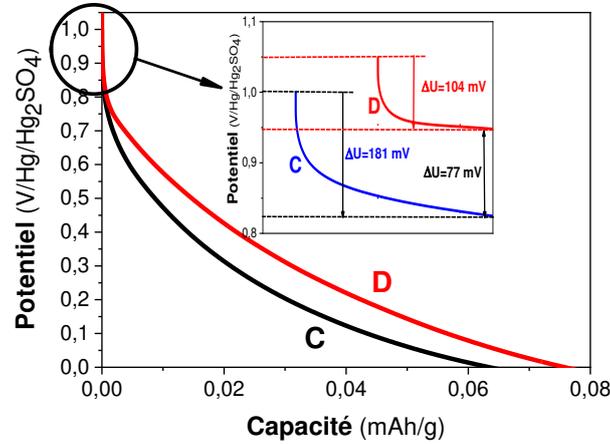


Figure D13: Evaluation de la chute ohmique des échantillons **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à **-10mA/cm²**.

Echantillon	A	B	C	D
E _{tension à vide à t=0} (en mV)	1095	1096	1002	1053
U _{tension sous courant à t≠0} (en mV)	1066	1081	821	949
ΔE = E _{tension à t=0} - U _{tension à t≠0} (en mV)	29	15	181	104
Résistance interne r (en ohm Ω)	2,9	1,5	18,1	10,4

Tableau IIIId: Valeurs de la chute ohmique et la résistance interne r des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, pour une densité de courant de décharge égale à **-10mA/cm²**.

Pour distinguer l'ampleur de la chute ohmique, nous avons représenté sur l'histogramme de la figure D14 les valeurs de la chute ohmique des différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D**, pour une densité de courant de décharge égale à **-10mA/cm²**.

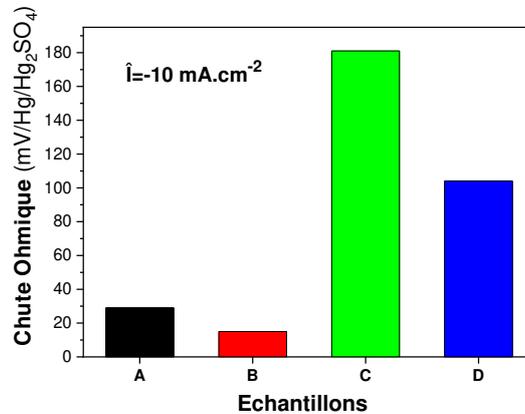


Figure D14: Histogramme de la chute ohmique des échantillons **A**, **B**, **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à **-10mA/cm²**.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

Les valeurs de la chute ohmique des échantillons **C** et **D** pour une densité de courant de décharge égale à -10mA/cm^2 sont importantes par rapport a celle des échantillons **A** et **B**, ces résultats confirment la bonne activité électrochimique des échantillons **A** et **B** par rapport a celle des échantillons **C** et **D**.

II/ INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LA CHUTE OHMIQUE.

Etant donné que la chute ohmique de l'électrode de travail des échantillons **C** et **D** est très grande, ce qui entraine une conductivité faible, on s'intéresse dans tout ce qui suit uniquement à l'étude des échantillons **A**, **B**.

Pour cela, nous nous proposons d'étudier les courbes de décharges des figures D15 et D16 dans les premiers instants.en milieu sulfurique, en imposant à l'électrode de travail différentes densités de courant de décharge allant de 5 à 40 mA/cm²: a savoir 5, 10, 20, 30 et 40 mA/cm².

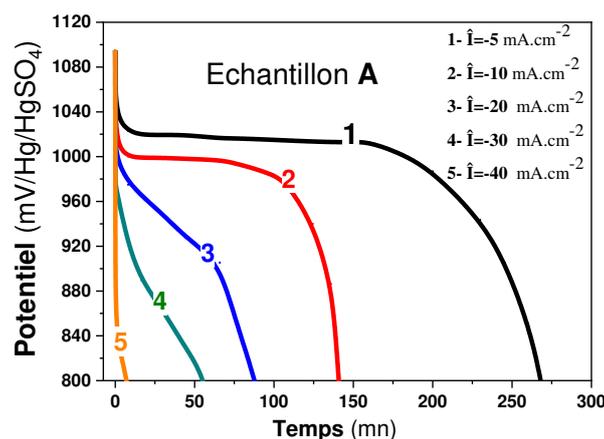


Figure D15: Courbes de décharge pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon **A**.

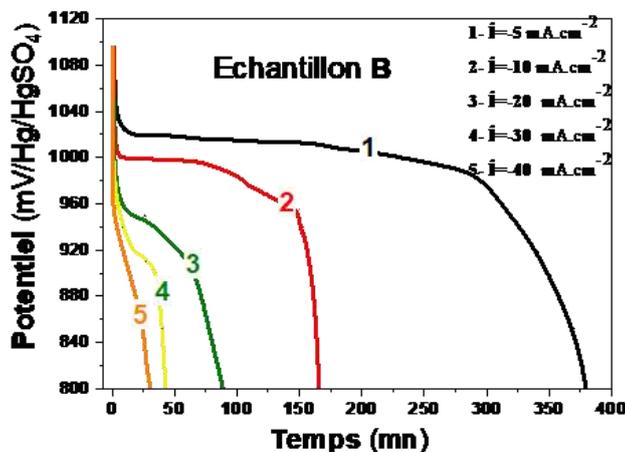


Figure D16: Courbes de décharge pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon **B**.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

Des agrandissements de la chute ohmique des échantillons **A** et **B**, pour les différentes densités de courant cathodique 5, 10, 20, 30 et 40 mA/cm² sont représentés sur les figures D17 et D18.

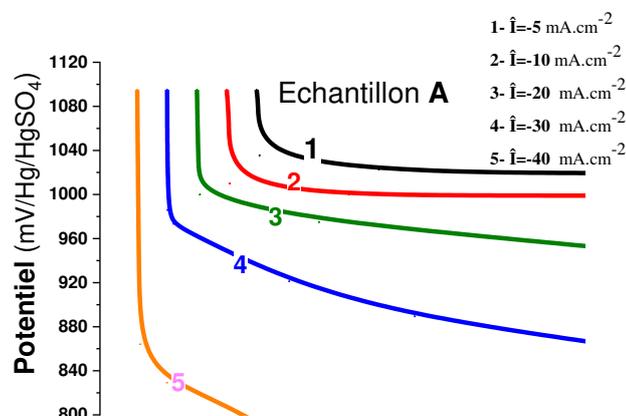


Figure D17: Evolution de la chute ohmique pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon A.

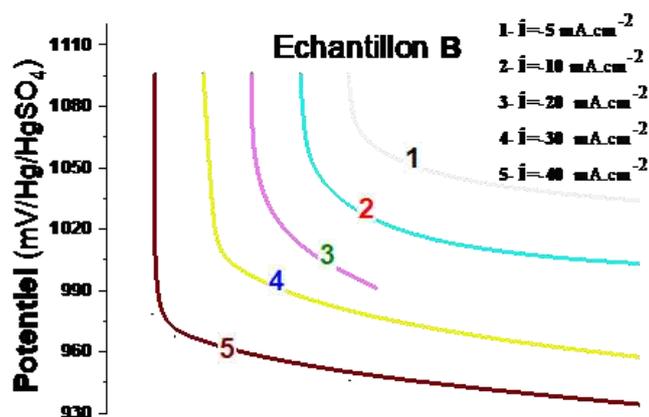


Figure D18: Evolution de la chute ohmique pour différentes densités de courant de décharge de l'échantillon B.

Sur les figures D17 et D18, on remarque qu'au cours des décharges des différentes électrodes, une diminution de la conductivité totale, traduite par une chute ohmique qui augmente avec la densité de courant de décharge et déplace le palier vers des potentiels plus bas. En plus et à forte densité de courant, ce palier caractéristique tend à disparaître au fur et à mesure que la densité de courant de décharge augmente.

Ceci montre bien que la chute ohmique est liée aussi à l'existence de l'eau de structure. La quantité et la répartition de cette eau semble avoir une importante influence sur les caractéristiques électriques de PbO₂.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

Les résultats des valeurs de la chute ohmique, résistance interne et la conductivité en fonction des différentes valeurs de densité de courant sont dans le tableau IVd pour l'échantillon **A**, et Vd pour l'échantillon **B**.

Echantillon A	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	5	10	20	30	40
	E _{tension à vide à t=0} (en mV)	1095	1095	1095	1095	1095
	U _{tension sous courant à t≠0} (en mV)	1084	1066	1025	979	935
	Chute Ohmique ΔE = E _{à t=0} - U _{à t≠0} (en mV)	11	29	70	116	160
	Résistance interne r (en Ω)	2,20	2,90	3,50	3,87	4,00
	Conductivité (en mS)	455	345	286	259	250

Tableau IVd: Valeurs de la chute ohmique, résistance interne et la conductivité dans le cas de l'échantillon **A**.

Echantillon B	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	5	10	20	30	40
	E _{tension à vide à t=0} (en mV)	1096	1096	1096	1096	1096
	U _{tension sous courant à t≠0} (en mV)	1086	1081	1066	1017	976
	Chute Ohmique ΔE = E _{à t=0} - U _{à t≠0} (en mV)	10	15	30	79	120
	Résistance interne r (en Ω)	2	1,5	1,5	2,63	3
	Conductivité (en mS)	500	667	667	380	333

Tableau Vd: Valeurs de la chute ohmique, résistance interne et la conductivité dans le cas de l'échantillon **B**.

Pour bien illustrer le rôle des OH⁻ dans le mécanisme de réduction au sein des structures des échantillons **A** et **B**, sur la figure D19, nous traçons la variation de la chute ohmique pour différentes densités de courant de décharge

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

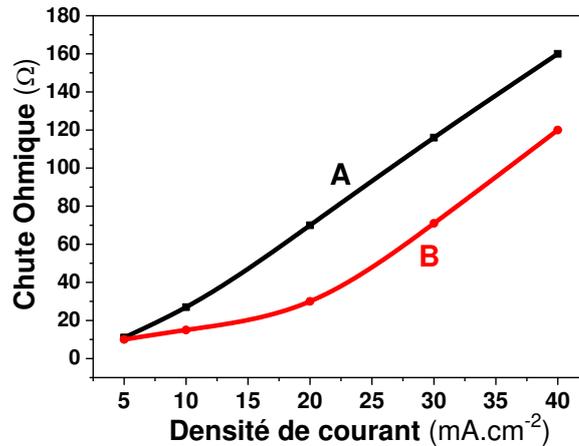


Figure D19: Evaluation de la chute ohmique pour les échantillons A et B pour différentes densités de courant de décharge.

Pour les deux échantillons A et B, la chute ohmique augmente avec l'augmentation de la valeur de la densité de courant. La quantité et la répartition d'eau de surface et de structure semble affecter beaucoup plus les propriétés électriques de la phase de l'échantillon A en comparaison avec celle de l'échantillon B, ce qui explique la teneur la répartition et la quantité d'eau de structure.

L'évolution de la résistance interne pour différentes densités de courant de décharge est représentée sur la figure D20.

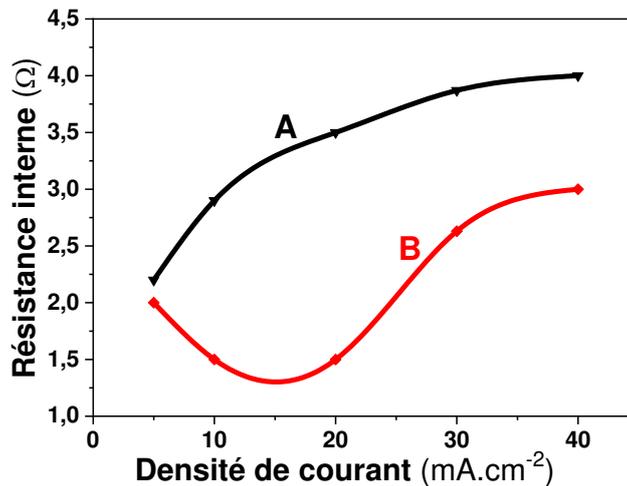


Figure D20: Evaluation de la résistance interne des échantillons A et B pour différentes densités de courant de décharge.

L'évolution de la résistance interne de l'échantillon A est totalement différentes que celle de l'échantillon B, l'échantillon A présente une hyperbole croissante, par contre l'évolution pour l'échantillon B est sous forme d'une cloche tournée vers le bas.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

Ceci montre que la valeur de la densité de courant de décharge aux environs de 15mA.cm⁻² est la valeur idéale pour l'obtention d'un courant électrique maximal au démarrage du véhicule.

La figure D21 représente l'évolution de la conductivité pour les échantillons **A** et **B** pour différentes densités de courant de décharge

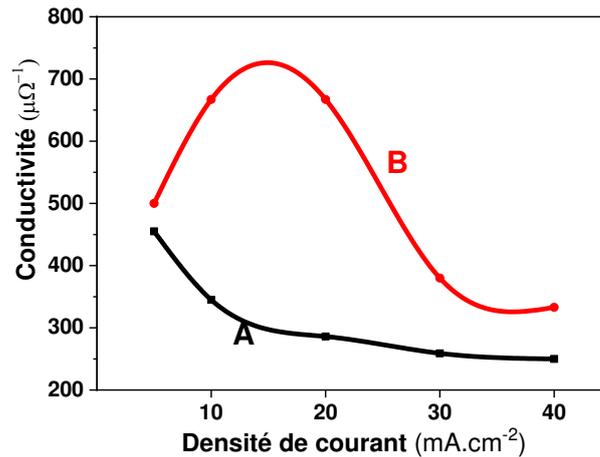


Figure D21: Evaluation de la conductivité pour les échantillons **A** et **B** pour différentes densités de courant de décharge.

On voit clairement que l'échantillon **B** présente la valeur la plus basse de la conductivité pour une densité de courant de décharge au voisinage de 15mA.cm⁻².

Comme nous l'avons déjà démontré précédemment, cet échantillon est le plus hydraté et évidemment le plus conducteur que les autres échantillons surtout au démarrage du véhicule.

La plaque positive composée de cet échantillon présente une bonne aptitude au démarrage, qui est l'une des caractéristiques essentielle de la bonne batterie surtout pour les véhicules qui ne stationnent pas dans les milieux clos (garage) pendant les saisons froides (hiver).

III/ ETUDE DE LA CONDUCTIVITE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.

III-1/ Mesure de la conductivité

Les mesures de conductivité sont effectuées à l'équilibre thermique, hygrométrique et électrique. Une durée de 24 heures était nécessaire pour parvenir à une valeur stable de conductivité. Elle est déterminée pour une humidité relative de 96%. La résistivité du composé a été déterminée à partir du spectre d'impédance obtenue à l'interception du premier cercle (basse fréquence) du diagramme d'impédance complexe avec l'axe des réels suivant la

formule :

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{e}{S} \Rightarrow \sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{e}{S}$$

où R est l'impédance observée (Ω)

σ est la conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

e est l'épaisseur de la pastille (cm)

S est la surface de la pastille (cm^2)

III-2) Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le principe de cette méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif de faible amplitude et à étudier la façon dont le système y répond à l'état stationnaire. La spectroscopie d'impédance est une technique très utilisée, Elle a fait l'objet de nombreuses études [133].

La mesure d'impédance a été réalisée en immergeant chaque échantillon dans l'électrolyte. Après un repos de 15 minutes dans la solution, des balayages d'impédance ont été effectués dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV. Les diagrammes de Nyquist typiques correspondants ont été enregistrés au potentiel du circuit ouvert (OCP). La valeur de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) a été déterminée à partir de l'interception du cercle (basse fréquence) du diagramme d'impédance complexe avec l'axe réel.

III-3) Etude de la conductivité de la masse active issue des oxydes intermédiaires.

Les diagrammes d'impédance des différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D** sont représentés sur la figure D22.

La conductivité de l'électrolyte été obtenue à partir des mesures de la résistance du matériau de spectroscopie d'impédance.

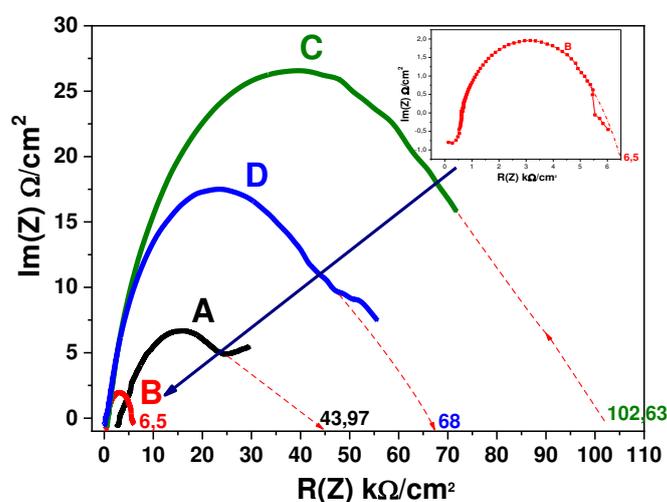


Figure D22 : Diagramme de Nyquist des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

Dans le tableau VIId, on regroupe les différents résultats de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la conductivité spécifique.

Echantillon	Résistance de transfert de Charge R_{ct} ($k\Omega.cm^{-2}$)	Conductivité spécifique ($10^{-6}S cm^{-1}$).
A	43,97	22,74
B	6,25	159,92
C	102,63	9,74
D	69,60	14,37

Tableau VIId: Valeurs de la résistance de transfert de charge.

On voit clairement que l'échantillon **B** présente la valeur la plus basse de la résistance de transfert de charge. Comme on a déjà démontré précédemment, cet échantillon est le plus hydraté et évidemment plus actif que les autres échantillons.

Les diagrammes expérimentales et leurs circuits électriques équivalents correspondants sont représentés sur la figure D23, D24, D25 et D26. Les données EIS des différentes électrodes testées correspondent à l'équivalent de circuit R_s (R_{ct} , Z_w , Q), où R_s est la résistance de la solution, R_{ct} est la résistance de transfert de charge de l'électrode (les échantillons **A**, **B**, **C** et **D**), Z_w est l'impédance de Warburg et Q est l'élément à phase constante. Les données simulées correspondantes sont résumées dans le tableau VIIId.

Echantillon	R_{ct} ($k\Omega.cm^{-2}$)	Q ($\Omega^{-1}cm^2 s^n$)	n
A	43,97	0.032141	0.72
B	6,25	0.082073	0.82
C	102,63	-	-
D	69,60	-	-

Tableau VIIId: Valeurs de résistance au transfert de charge.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

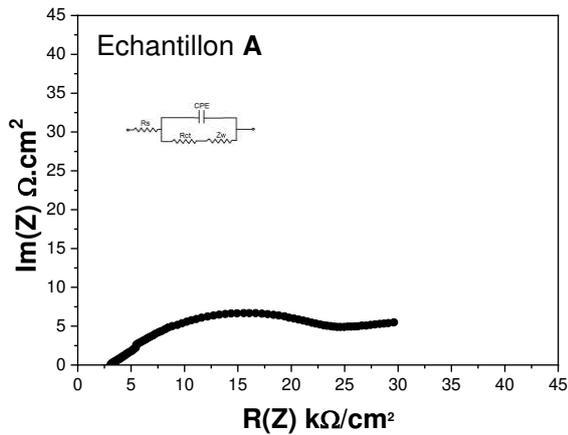


Figure D23 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon A.

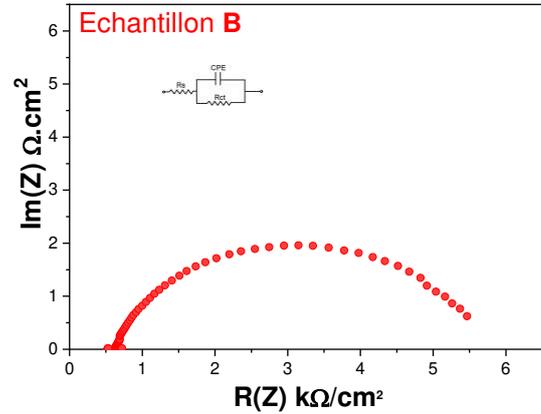


Figure D24 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon B.

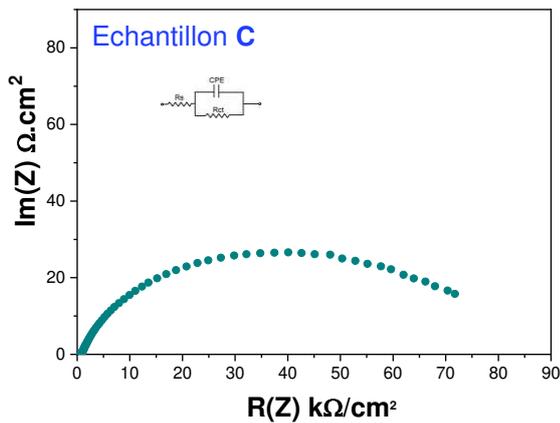
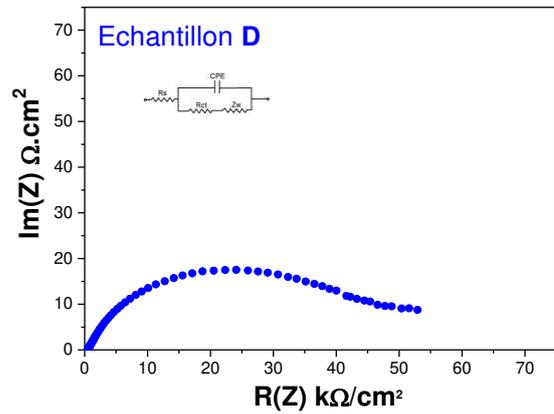


Figure D25 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon C. Figure D26 : Diagramme de Nyquist pour l'échantillon D.



A partir des diagrammes des figures D24-D26, on détermine la résistance de transfert de charge pour chaque échantillon. Notons que pour les échantillons A et D, les circuits équivalents contiennent en plus de R_{ct} une impédance de Warburg Z_w qui correspond à la diffusion du proton dans la partie amorphe de l'électrode du dioxyde de plomb (PbO₂).

Pour mieux illustrer ces résultats, on trace l'historgramme sur la figure D27 qui montre l'importance de la conductivité dans l'échantillon B.

**Partie D : Etude du mécanisme de réduction des échantillons de PbO₂
en milieu sulfurique**

Chapitre D2 : Etude de la conductivité des échantillons

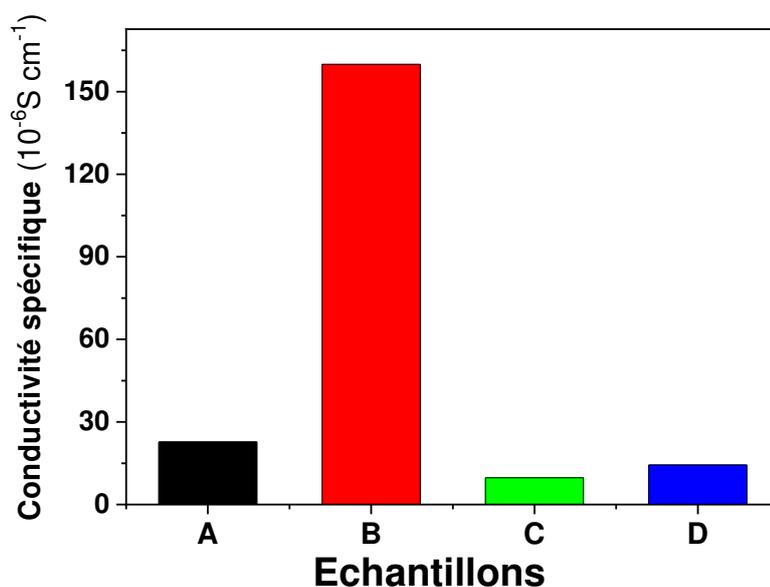
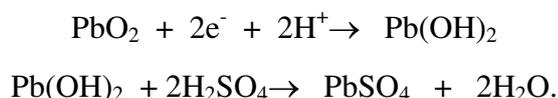


Figure D27 : Histogramme des conductivités des échantillons A, B, C et D.

A partir de ces résultats on remarque que PbO₂ de départ (échantillons A) présente un déficit en Plomb par rapport à PbO₂ issu de l'oxyde PbO_{1,55} (échantillons B).

D'après Rüetschi [134] il s'agit d'un déficit en Pb⁴⁺ dans la structure de PbO₂. Ce déficit est comblé par les espèces protonées présentes sous forme de groupements hydroxyles. Ce qui explique la teneur en OH⁻ élevée dans l'échantillon B par rapport à PbO₂ de départ (échantillons A), donc nous confirmons encore une fois que la capacité de décharge est liée à la quantité et la répartition de l'eau présente dans la maille de PbO₂ [128-130].

En adoptant le mécanisme de réduction électrochimique de PbO₂ en milieu sulfurique proposé par Pavlov [135] selon :



Ce mécanisme montre bien le rôle de chaque type d'eau : l'eau physisorbée (eau de surface) et l'eau chimisorbée (eau de structure) sous forme de groupements hydroxyles (OH) pour l'insertion des protons H⁺ pour la réduction des Pb⁴⁺ en Pb²⁺ dans la maille de PbO₂ pour libérer 2 électrons.

IV/ Conclusion

L'hydratation de l'oxyde intermédiaire PbO_{1,55}, qui n'est pas stoechiométrique, conduit à un dioxyde de plomb (PbO₂) contenant davantage d'eau structurelle.

L'étude chronopotentiométrique dans une solution d'acide sulfurique a montré que ce dioxyde de plomb (échantillon **B**). présente une capacité de décharge supérieure à celle du dioxyde de plomb (PbO₂) de la plaque positive d'une batterie (échantillon **A**) pour toutes les densités de courant de décharge avec une moyenne de 18,25%.

Mais comme on a montré par analyse thermogravimétrique que l'échantillon **B** contient 3 fois plus d'eau de structure que l'échantillon **A**, donc nous confirmons que la quantité de l'eau structurelle dans la matrice PbO₂ joue un rôle déterminant dans la cinétique de réduction de l'oxyde en milieu sulfurique [122].

La bonne répartition de l'eau de structure dans la matrice favorise la conductivité protonique, ce qui a été confirmé par spectroscopie d'impédance électrochimique, la valeur de la conductivité spécifique de l'échantillon **B** égale à $159,92 \cdot 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$, est nettement supérieure (sept fois plus) à celle de l'échantillon **A** qui est égale à $22,74 \cdot 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$.

PARTIE E : ESTIMATION PAR VOLTAMPEROMETRIE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE H^+ ET DE LA CAPACITE DE DECHARGE DE PbO_2 .

Chapitre E1. ESTIMATION PAR VOLTAMPEROMETRIE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE H^+ DANS PbO_2

I/ INTRODUCTION.

L'estimation de la valeur du coefficient de diffusion du proton dans les différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D** a été réalisée en utilisant la voltamperométrie en réduction à différentes vitesses de balayage (voir le principe de cette technique dans la partie B). Les cycles de balayages potentiodynamiques ont été effectués entre 500 et 1700 mV/ Hg/Hg_2SO_4 avec des vitesses de balayage allant de 5 à 100 $mV.s^{-1}$. (5, 25, 50, et 100 $mV.s^{-1}$)

II/ ETUDE EXPERIMENTALE.

II-1) Résultats expérimentaux

les voltammogrammes relatifs aux différents échantillons pour des vitesses de balayage de 5, 25, 50 et 100 mV/s sont représentés sur les figures E1, E2, E3 et E4.

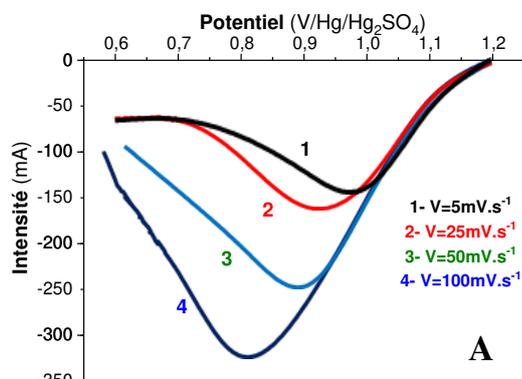


Figure E1

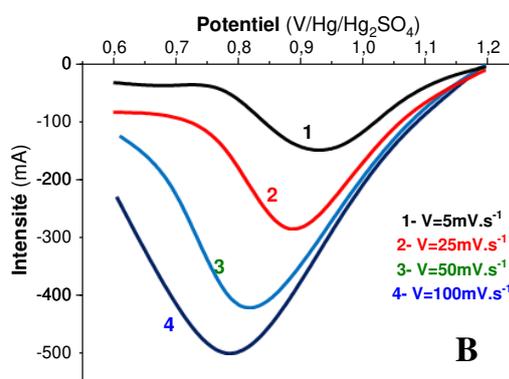


Figure E2

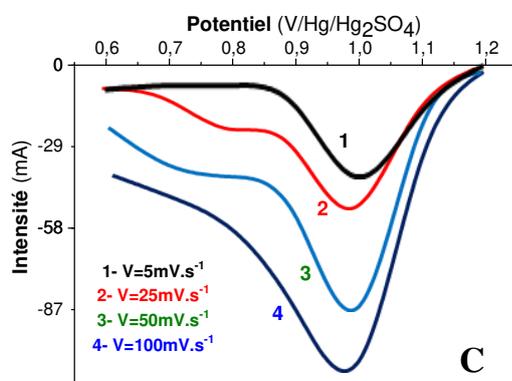


Figure E3

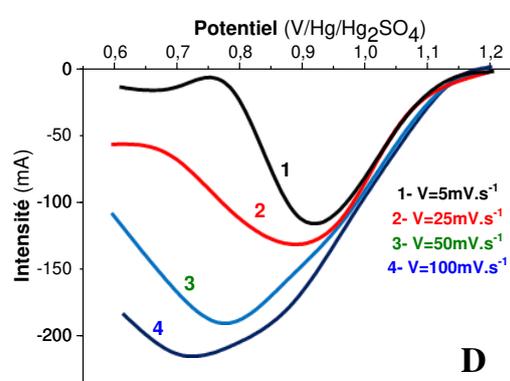


Figure E4

Figures E1-E4 : Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage des échantillons **A** (figure E1), **B** (figure E2), **C** (figure E3) et **D** (figure E4)

Partie E : Estimation par voltamperométrie du coefficient de diffusion de H⁺ et de la capacité de décharge PbO₂.

Chapitre E1 : Estimation du coefficient de diffusion du proton par voltamperométrie

Sur les quatre figures nous remarquons :

- 1- L'intensité des pics cathodiques augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.
- 2- Les potentiels des pics cathodiques se déplacent négativement vers les valeurs de potentiels les moins positives.

II-2) Types de mécanisme électrochimique.

Les caractéristiques des différents pics des voltammogrammes tracés à différentes vitesses de balayage nous informent sur la nature de l'étape limitante dans le processus électrochimique, nous avons tracé à partir de ces voltammogrammes pour les quatre échantillons **A, B, C** et **D** :

- 1- la variation de l'intensité de courant du pic en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, ($I_{pic} = f(v^{1/2})$) représentée sur la figure E5.
- 2- la variation de E_{pic} (tension du pic) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log V$) ($E_{pic} = f(\log v)$) représentée sur la figure E6.

II-2-1) Variations de $I_{pic} = f(v^{1/2})$.

La figure E5 représente la variation de l'intensité de courant du pic (I_{pic}) en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ($V^{1/2}$) : $I_{pic} = f(v^{1/2})$.

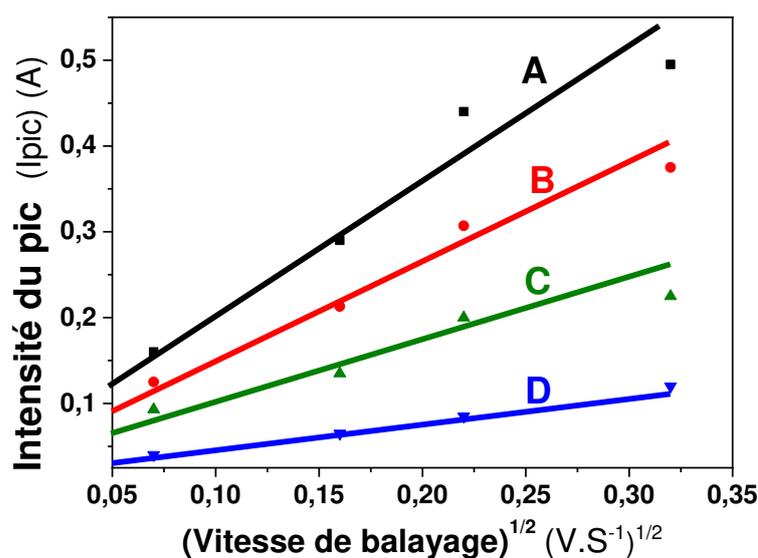


Figure E5: Variation de I_{pic} en fonction de $V^{1/2}$

Partie E : Estimation par voltamperométrie du coefficient de diffusion de H⁺ et de la capacité de décharge PbO₂.

Chapitre E1 : Estimation du coefficient de diffusion du proton par voltamperométrie

Sur la figure E5 ($I_{pic} = f(V^{1/2})$), nous constatons une augmentation linéaire des valeurs de l'intensité de courant du pic (I_{pic}) en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ($V^{1/2}$).

II-2-2) Variations de $E_{pic} = f(\log v)$.

La variation de la tension du pic (E_{pic}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log V$) ($E_{pic} = f(\log V)$) est représentée sur la figure E6

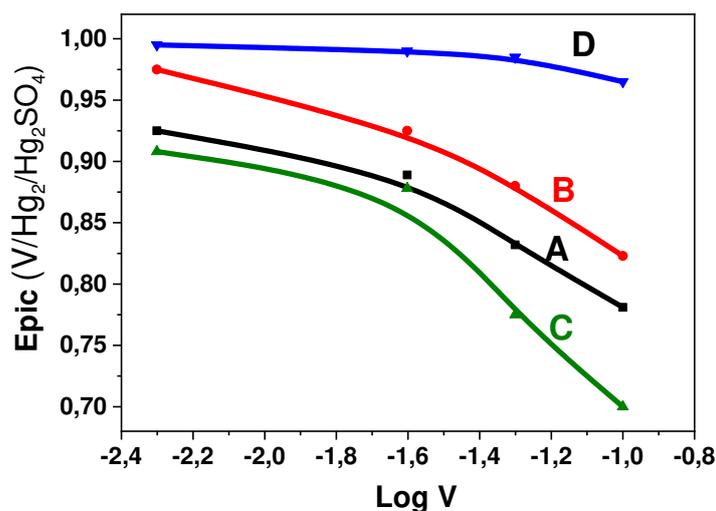


Figure E6: Variation de E_{pic} en fonction de $\log V$

Sur cette figure (E6), nous constatons que la variation des valeurs de la tension du pic (E_{pic}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log V$) varient selon des courbes de concavités tournées vers l'axe des vitesses.

II-2-3) Process électrochimique.

Dans le but de définir le process électrochimique qui régit les différentes réactions électrochimiques, nous avons étudié la variation des valeurs de l'intensité de courant du pic (I_{pic}) en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ($V^{1/2}$), puis la variation des valeurs de la tension du pic (E_{pic}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log V$). Les résultats montrent que :

- 1- Le tracé de la figure E5 ($I_{pic} = f(V^{1/2})$) montre une augmentation de I_{pic} en fonction de $V^{1/2}$.
- 2- Le tracé de la figure E6 ($E_{pic} = f(\log V)$) se traduit par des courbes de concavités tournées vers l'axe des vitesses.

Ces deux critères vérifient le cas d'un processus électrochimique semi-rapide ou quasi-réversible.[136].

III/ ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE H⁺.

III-1) Introduction

Pour un processus contrôlé par la diffusion, l'expression générale du courant du pic dans le cas d'un système quasi-réversible est donnée par la formule suivante [114]

$$i_{\text{pic}} = \underbrace{(2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{\text{H}^+}^{1/2} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot K(\Lambda, \alpha)}_K V^{1/2} \quad (1)$$

$$i_{\text{pic}} = k V^{1/2} \quad (1)$$

avec **k** (pente de la droite) = $(2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{\text{H}^+}^{1/2} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot K(\Lambda, \alpha)$.

où **n** est le nombre d'électrons échangés.

A est la surface de l'électrode exprimée en cm².

D_{H⁺} est le coefficient de diffusion du proton (en cm²·s⁻¹).

C_{H⁺} est la concentration de l'ion H⁺ (mole/l).

Pour estimer la valeur du coefficient de diffusion du proton à partir de l'équation (1), la valeur de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ est indispensable.

La constante $K(\Lambda, \alpha)$ dépend principalement du paramètre adimensionnel Λ et de la valeur du coefficient de transfert de charge cathodique α comme le montre le schéma de la figure E7.

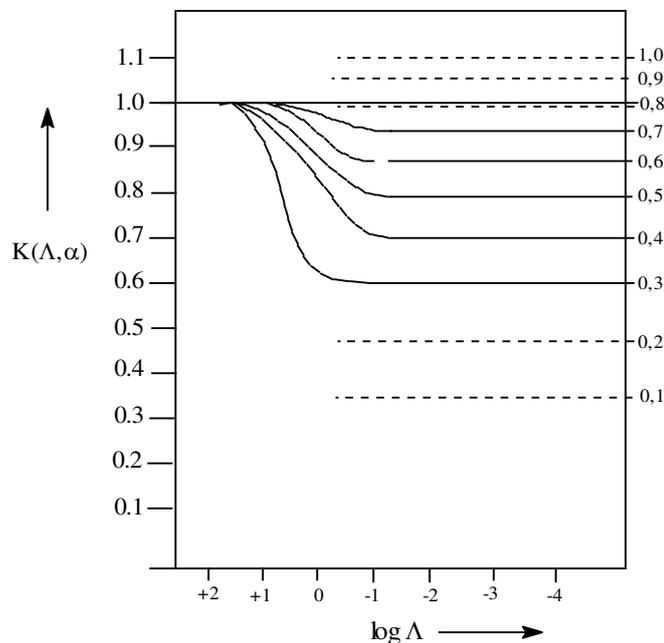


Figure E7: Variations de $K(\Lambda, \alpha)$ avec Λ , pour différentes valeurs de α .

Les lignes discontinues correspondent à un transfert totalement irréversible. $K(\Lambda, \alpha) = i_{\text{pic}} / i_{\text{pic}}(\text{rev})$. Réf. [114].

III-2) Estimation du coefficient de diffusion.

Comme nous l'avons énoncé, l'expression générale du courant du pic dans le cas d'un système quasi-réversible est donnée par la formule suivante [114] :

$$i_{pic} = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_{H^+} \cdot K(\Lambda, \alpha) \cdot V^{1/2} D_{H^+}^{1/2}.$$

A partir de la figure E5, nous déduisons l'équation de l'intensité de courant du pic (I_{pic}) en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage (V^{1/2}).

Le tableau Ie résume les équations des droites de i_{pic} en fonction V^{1/2}. A partir de ces équations, nous déduisons les valeurs des pentes correspondantes pour chaque échantillon.

Echantillon	Equation	Pente $(A/(V \cdot S^{-1}))^{1/2}$ $10^{+7} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$
A	$I_{pic} = 1,1547 \sqrt{V} + 0,0905$	1,15
B	$I_{pic} = 1,573 \sqrt{V} + 0,1211$	1,57
C	$I_{pic} = 0,280 \sqrt{V} + 0,0316$	0,28
D	$I_{pic} = 0,718 \sqrt{V} + 0,0635$	0,72

Tableau Ie: Valeurs des pentes des droites de i_{pic} en fonction de V^{1/2} des différents échantillons.

Le tracé de la variation du i_{pic} = f (V^{1/2}) aura pour pente k l'expression suivante :

$$K = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{H^+}^{1/2} \cdot C_{H^+} \cdot K(\Lambda, \alpha)$$

avec A=1,5 cm², n=2, C_{H⁺} =5.10⁻³ mole/cm³.

La valeur de la pente k sera :

$$k = (2,69 \cdot 10^5) \cdot 2^{3/2} \cdot 1,5 \cdot D_{H^+}^{1/2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot K(\Lambda, \alpha)$$

$$k = 5709,52 \cdot K(\Lambda, \alpha) \cdot D_{H^+}^{1/2}.$$

$$D_{H^+} = \left(\frac{k}{5709,52 \cdot K(\Lambda, \alpha)} \right)^2$$

Le tableau Iie résume les valeurs du coefficient de diffusion du proton D_{H⁺} en fonction de la constante K(Λ,α) pour les différents échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.

Echantillon	A	B	C	D
$D_{H^+} \cdot 10^7 \text{ (cm}^2 \cdot s^{-1}\text{)}$	$\left(\frac{0,41}{K(\Lambda, \alpha)} \right)^2$	$\left(\frac{0,76}{K(\Lambda, \alpha)} \right)^2$	$\left(\frac{0,02}{K(\Lambda, \alpha)} \right)^2$	$\left(\frac{0,16}{K(\Lambda, \alpha)} \right)^2$

Tableau Iie: Valeurs du coefficient de diffusion du proton D_{H⁺} en fonction de la constante K(Λ,α) des différents échantillons.

Dans le but de connaître l'ordre de grandeur des valeurs du coefficient de diffusion du proton D_{H^+} , nous avons affectés a la constante $K(\Lambda, \alpha)$ des valeurs allant de 0,6 à 1,0. Ces valeurs sont extraites de la figure E7.

Les valeurs du coefficient de diffusion D_{H^+} en fonction des valeurs de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ sont regroupées dans le table IIIe.

$K(\Lambda, \alpha)$	$D_{H^+} \cdot 10^7 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$			
	A	B	C	D
0,6	1,14	2,12	0,07	0,44
0,7	0,84	1,56	0,05	0,33
0,8	0,64	1,19	0,04	0,25
0,9	0,51	0,94	0,03	0,2
1,0	0,41	0,76	0,02	0,16

Tableau IIIe: Valeurs du coefficient de diffusion D_{H^+} pour chaque valeur de la constante $K(\Lambda, \alpha)$

La variation des valeurs de D_{H^+} en fonction de de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ est illustrée sur la figure E8 pour les échantillons A, B, C et D.

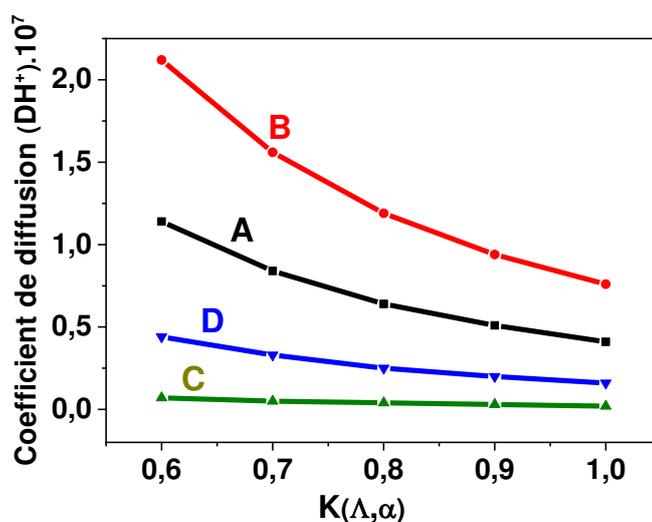


Figure E8: Variation du coefficient de diffusion D_{H^+} en fonction de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ dans le cas des échantillons A, B, C et D.

III-3) Interprétation des résultats

Selon la figure E8, Nous constatons :

1- La valeur du coefficient de diffusion de H⁺ diminue lorsque la valeur de K(Λ , α) augmente surtout pour les échantillons **A** et **B**.

2- la valeur du coefficient de diffusion de H⁺ est presque indépendante de la valeur de la constante K(Λ , α) pour l'échantillon **C**.

3- Pour les valeurs minimales de K(Λ , α), un écart dans les valeurs du coefficient de diffusion du proton D_{H⁺} est observé pour les échantillons **A**, **B**, **C** et **D**. Cet écart se rétrécit au fur et à mesure que la valeur de K(Λ , α) augmente.

Les valeurs du coefficient de diffusion du proton D_{H⁺} illustrés dans le tableau 3E sont de même grandeur que celles trouvées par Münzberg et Pohl [137]. Ils ont estimé le coefficient de diffusion de H⁺ (D_{H⁺}) dans PbO₂ par une méthode électrochimique pour différents pH et concentrations en Pb²⁺, les valeurs trouvées varient entre 0,4 et 4,9.10⁻⁷ cm².s⁻¹.

L'écart de la valeur du coefficient de diffusion du proton D_{H⁺} est de 26,75% entre les échantillons **B**, et **A** ; et il est de 61,11% entre les échantillons **D** et **C**, ceci peut être expliqué par le taux de présence de l'eau chimisorbée sous forme de groupements OH⁻.

Dans la partie C chapitre C3, on a montré que le taux de présence de l'eau chimisorbée sous forme de groupements OH⁻ dans l'échantillon **B** est nettement supérieur que celui de l'échantillons **A**.

Selon Fitas et ses collaborateurs [128-131], l'absence de l'eau physisorbée affecte énormément la cinétique de transfert de charge, et à la lumière de ces résultats, on peut dire que

ce type d'eau est totalement absent au sein de la structure cristallographique du réseau de l'échantillons **C**, ce qui explique la très faible valeur du coefficient de diffusion de H⁺ au sein de ce réseau et son indépendance de K(Λ , α).

Cet écart est important lorsqu'on considère l'électrode de l'échantillon **A**. Ceci montre que le premier type d'eau joue un rôle essentiel dans le mécanisme de réduction de l'échantillons **A**, par contre dans le cas de l'échantillons **B**, il semble n'avoir aucune influence et un léger décalage dans les valeurs est obtenu.

Le schéma de la figure E9 montre le rôle de chaque type d'eau : l'eau physisorbée (eau de surface) et l'eau chimisorbée (eau de structure) sous forme de groupements hydroxyles (OH) pour l'insertion des protons H⁺ pour la réduction des Pb⁴⁺ en Pb²⁺ dans la maille de PbO₂ pour libérer 2 électrons.

Selon le mécanisme de réduction électrochimique de PbO₂ en milieu sulfurique proposé par Pavlov [135], nous avons :

1^{ère} étape : Diffusion des protons H⁺ par le biais des groupements OH⁻ disposés régulièrement à l'interface des chaînes d'octaèdres de PbO₂ et réduction des Pb⁴⁺ en Pb²⁺.



2^{ème} étape : Sulfatation des Pb²⁺ en PbSO₄ selon :

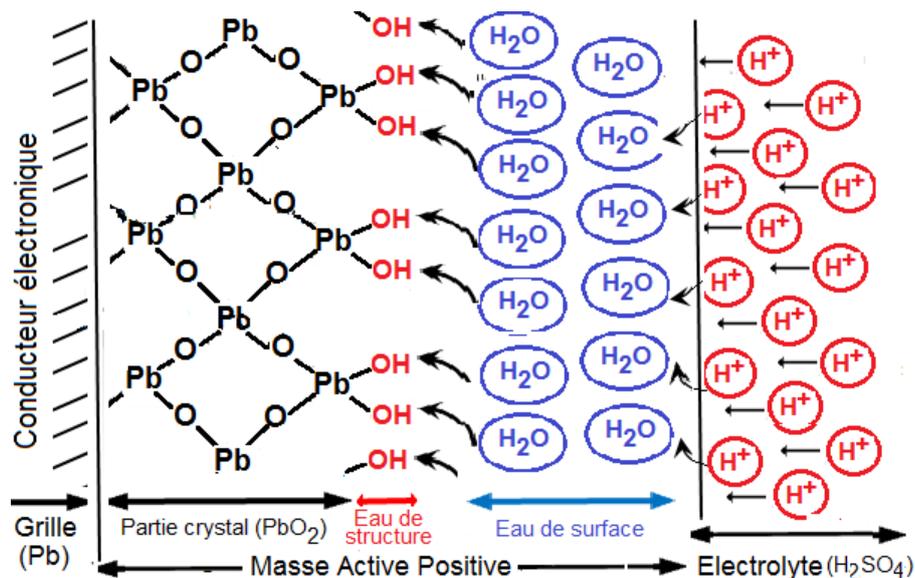


Figure E9 : Schéma montrant le rôle de chaque type d'eau

III-4) Conclusion

La perte totale de l'activité électrochimique de PbO₂ est due essentiellement à l'absence de l'eau physisorbée qui est sous forme de groupements OH⁻. Ce type d'eau différemment localisé dans le réseau de PbO₂, dépend de la structure cristallographique de l'oxyde, une fois cette eau est absente, la valeur du coefficient de diffusion de H⁺ est presque indépendante de la valeur de la constante $K(\Lambda, \alpha)$. Le taux et la répartition de cette eau (groupements OH⁻) favorise la diffusion du proton et augmente l'activité électrochimique de PbO₂

Ceci a été vérifié par le fait que l'échantillon **B** contient plus d'eau de structure que l'échantillon **A**, (0,0370 moles pour l'échantillon **B** et 0,0173 moles pour l'échantillon **A**). L'écart de la valeur du coefficient de diffusion du proton D_{H^+} est de 26,75% entre les échantillons **B**, et **A** ; et il est de 61,11% entre les échantillons **D** et **C**.

Chapitre E2

ESTIMATION DE LA CAPACITE DE PbO_2 PAR VOLTAMPEROMETRIE

I/ INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons étudier les performances de la capacité charges décharges par voltamperometrie du PbO_2 obtenus à partir des oxydes intermédiaires PbO_x de la décomposition thermique du PbO_2 extrait d'une plaque positive d'une batterie usagée.

Pour cela, nous allons à partir des voltampérogrammes des figures E1, E2, E3, et E4 du chapitre E1, de voir l'influence de la vitesse de balayage sur la capacité.

La capacité de décharge est calculée par intégration de l'aire du voltamogramme pour chaque vitesse de balayage que nous avons utilisée auparavant (5, 25, 50 et 100 mV/s) comme le montre la figure E10.

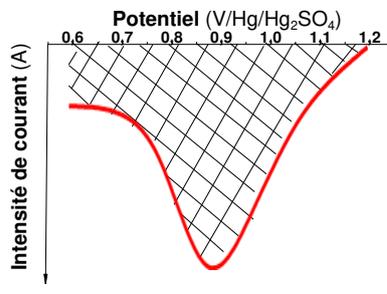


Figure E10: l'aire du voltamogramme

II/ EVALUATION DE LA CAPACITE DE DECHARGE.

L'influence de la vitesse de balayage sur la capacité de décharge des variétés **A**, **B**, **C** et **D** est représentée sur la figure E11.

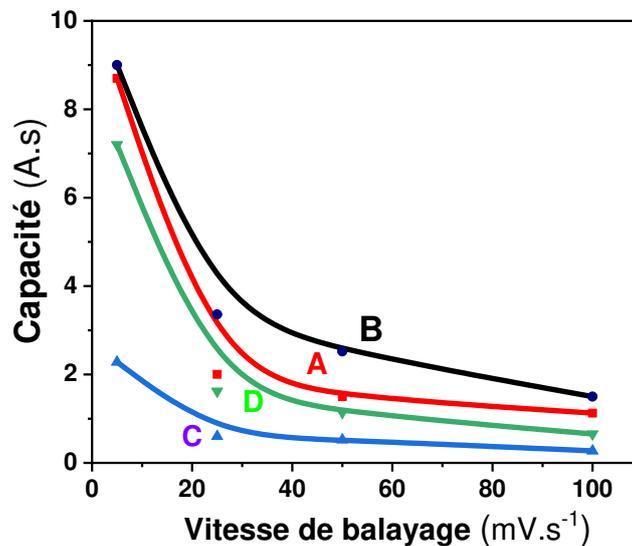


Figure E11: Influence de la vitesse de balayage sur la capacité de décharge des échantillons **A**, **B**, **C** et **D**.

III/ INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous observons des écarts dans les valeurs des capacités des échantillons **A, B, C** et **D**, l'écart est plus accentué pour l'échantillon **D** et ceci pour les faibles vitesses de balayage.

Pour la variété **C**, la capacité est presque indépendante de la vitesse de balayage surtout pour les valeurs supérieures de cette dernière.

Nous pouvons donc dire que l'absence des groupements hydroxyles OH^- a une grande influence sur la capacité.

De ces observations, nous pouvons dire les variétés de PbO_2 synthétisées à partir de l'oxyde $PbO_{1,55}$ (échantillon **B**) présente des performances capacitives meilleures que le PbO_2 de la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb usé (échantillon **A**). En d'autres termes, la cinétique de réduction est plus affectée dans le cas de la variété synthétisée à partir de l'oxyde $PbO_{1,33}$ (échantillon **D**) et celui de la variété synthétisée à partir de l'oxyde $PbO_{1,44}$ (échantillon **C**).

Comme cette cinétique traduit le mécanisme d'insertion du proton dans PbO_2 , cela veut dire la variété de PbO_2 synthétisé à partir de l'oxyde $PbO_{1,55}$ présente une quantité importante d'eau de structure sous forme d'hydroxyle OH^- . Cette quantité contribue plus dans le mécanisme de réduction de PbO_2 de l'échantillon **B** que dans la masse active des échantillons **A, D** et **C**.

A la lumière de ces résultats, on peut dire que ce type d'eau est différemment localisé dans le réseau de PbO_2 et dépend donc de la structure cristallographique de l'oxyde, ceci explique la différence dans la forme de la courbe ATD de la figure C5 enregistrée dans le chapitre C1 de la partie C. On remarque aussi quand l'eau de structure est absente, la valeur du coefficient de diffusion de H^+ est presque indépendante de la valeur de la constante $K(\Lambda, \alpha)$ comme le montre la courbe de la figure E8 (chapitre E1). Ceci peut être expliqué par la perte totale de l'activité électrochimique de PbO_2 due essentiellement à la vacance des groupements OH^- .

Il faut noter toutefois que les valeurs de capacité sont maximales pour les faibles valeurs de vitesses de balayage. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les faibles valeurs de la vitesse de balayage sont mieux adaptées pour un processus en phase solide comme le justifient d'ailleurs les faibles valeurs des coefficients de diffusion représentées sur la figure E8 (chapitre E1).

IV/ TAUX D'UTILISATION DE LA MASSE ACTIVE.

Pour mieux expliciter cette différence de comportement entre les différents échantillons de PbO_2 vis a vis de l'eau de surface et l'eau de structure, nous nous proposons de représenter sur les figures E12, E13, E14 et E15, les variations du **potentiel** en fonction du **taux d'utilisation** pour les variétés **A, B, C** et **D** pour les différentes vitesses de balayage que nous avons utilisée auparavant (5, 25, 50 et 100 mV/s).

Le taux d'utilisation est le rapport entre les valeurs de capacité expérimentale et théorique.

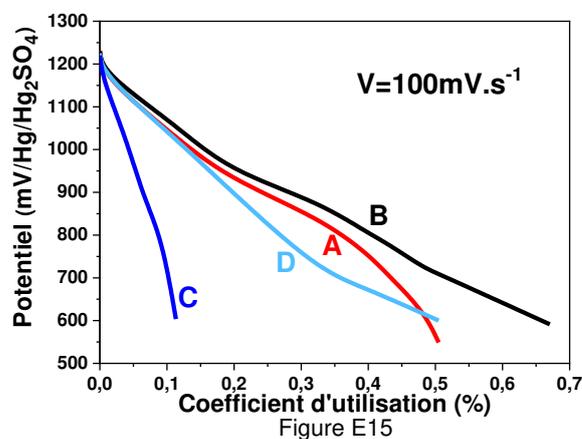
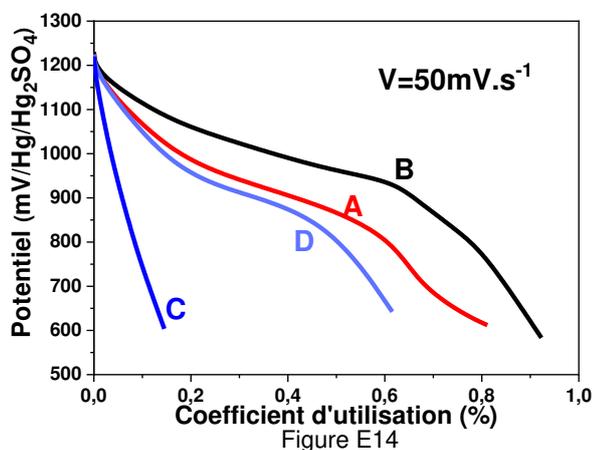
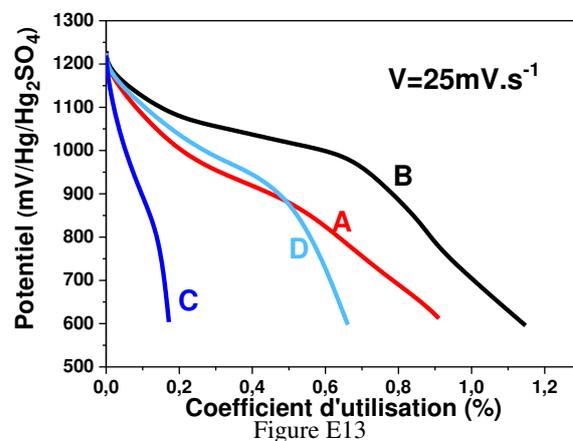
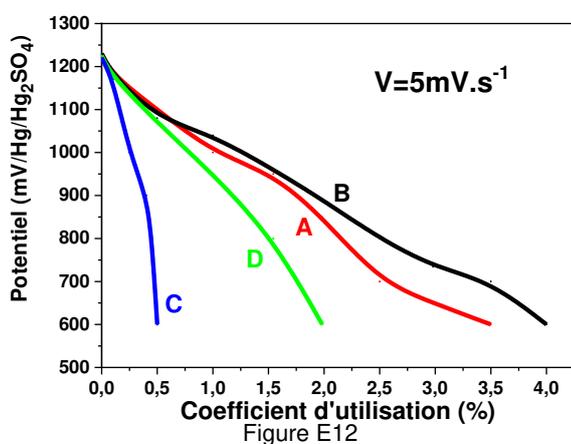


Figure E12 – E15: Variation du potentiel en fonction du coefficient d'utilisation des échantillons **A, B, C** et **D**, à vitesses de balayage :

$V= 5\text{mV/S}$ (Fig. E12) ; $V= 25\text{mV/S}$ (Fig. E13) ; $V= 50\text{mV/S}$ (Fig. E14) ; $V= 100\text{mV/S}$ (Fig. E15)

Nous constatons que des écarts minimes entre les courbes relatives aux variétés **A** et **B**, et aux variétés **C** et **D**. et ce pour toutes les valeurs de vitesses de balayage. Par contre ces écarts sont importants dans le cas des variétés **D** et **C** pour les faibles vitesses de balayage.

Notons une fois de plus que les coefficients d'utilisation les plus élevés sont obtenus pour les faibles valeurs de vitesse de balayage. Ceci s'explique par le fait que ces vitesses permettent à la réduction de se faire en profondeur du matériau alors qu'elle se fait en surface pour les valeurs de vitesse de balayage élevées. Le profil de concentration en fonction de la distance est différent selon les deux cas comme l'illustre la figure E16.

D'autre part, l'estimation des valeurs de D_{H^+} par la méthode voltampérométrique confirme cette hypothèse. En effet, il faut deux fois plus d'énergie pour extraire cette eau de la phase $\beta-PbO_2$. Par contre le traitement des électrodes à $230^\circ C$ provoque le départ des OH^- (eau de structure) et conduit à d'importantes diminutions de capacités électrochimiques et inhibe complètement la diffusion de H^+ dans PbO_2 et de ce fait l'activité électrochimique de PbO_2 semble être liée à la présence de ces espèces protonées au sein de l'oxyde.

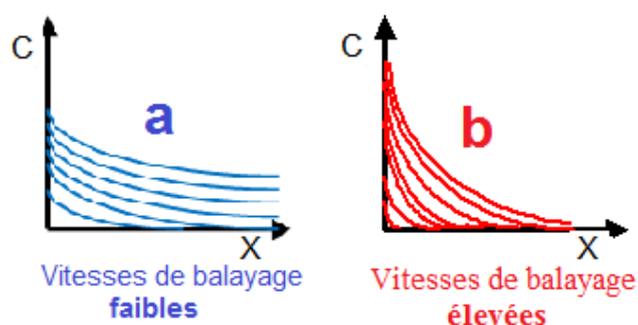


Figure E16: Profil de concentration à l'interface pour : vitesses de balayage faibles (a) , vitesses de balayage élevées (b).

Des analyses de diffraction quasi-élastique de neutrons [67] ont prouvé que les protons H^+ sont disposés sur une arête commune à deux octaèdres. Dans $\beta-PbO_2$, les chaînes d'octaèdres sont disposées dans un plan parallèle à l'axe C, par contre dans $\alpha-PbO_2$ elles sont disposées parallèlement à l'axe C mais en " ZIG-ZAG " comme le montre la figure E17. Cette disposition explique la différence de comportement en réduction des deux variétés et l'influence de cette eau sur la capacité de l'électrode.

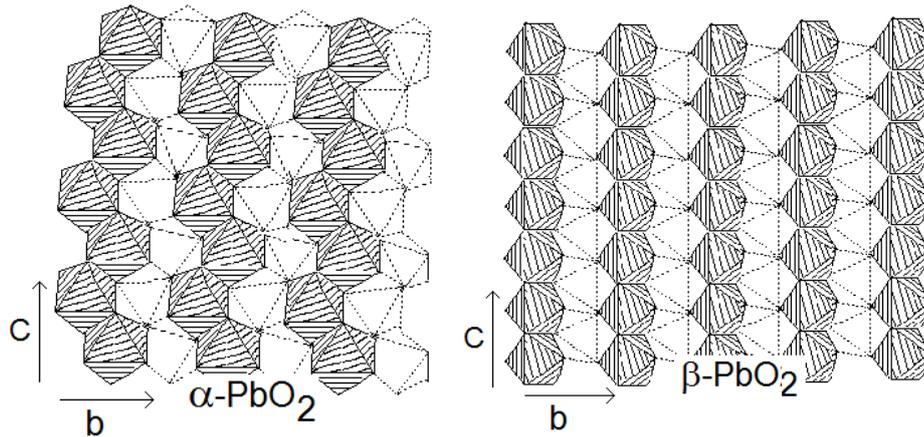


Figure E17: Représentation schématique de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ (projection dans le plan (100))

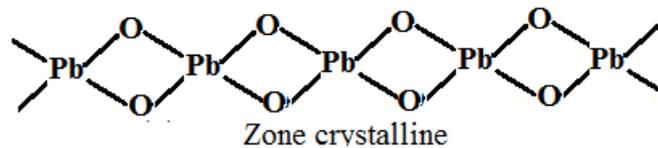
V/ MECANISME DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE.

La masse active est un système gel-cristal qui a à la fois conducteur électronique et protonique que nous schématisons sur la figure E18.

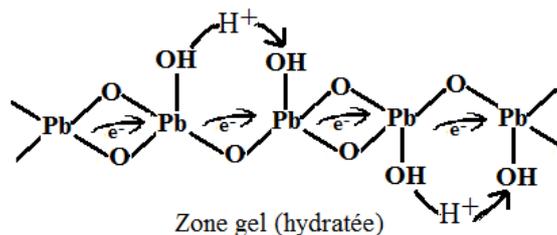


Figure E18 : Structure des zones de la masse active.

La zone cristalline est formée par des chaînes polymères de type $(=PbO_2PbO_2Pb=)_n$, selon la structure suivante



la zone gel est constituée par des chaînes polymères similaires, hydratées de type $(=PbO_2Pb(OH)OPbO_2Pb=)_n$, (structure (b) de la figure E9):



Les zones cristallines dans lesquelles les électrons se déplacent librement sont interconnectées par des chaînes de polymère de gel formant des liaisons dans lesquelles des électrons se déplacent entre les zones cristallines. Les propriétés électrochimiques de la masse active dépendent du rapport entre les zones de gel et de cristal. Pavlov [126] a montré que, lors de la décharge de la plaque de batterie positive, la réduction de PbO₂ en PbSO₄ se fait en deux étapes. La première étape est électrochimique (deux électrons sont consommés) et se produit dans la majeure partie des particules.



Au cours de la seconde étape, Pb(OH)₂ subit une réaction acide-base et se forme du PbSO₄ selon .



À partir de cette hypothèse, on peut supposer que les oxydes de plomb sont des conducteurs proton – électron. L'étude du comportement de la masse active en présence d'un électrolyte solide à conducteur protonique exempt de H₂SO₄ constitue un avantage, car elle évite toute interférence du sulfate de plomb; PbSO₄ est un isolant électronique qui isole électriquement les cristaux de PbO₂ et modifie ainsi les propriétés électrochimiques du système gel-cristal.

VI/ CONCLUSION.

La répartition de l'eau dans la matrice PbO₂ joue un rôle déterminant dans la cinétique de réduction de l'oxyde en milieu sulfurique. Les résultats des études en électrodes séparées ont montré que le taux de présence des OH⁻ sous forme d'eau de structure et sa répartition dans la matrice de PbO₂ a une influence directe sur la capacité de décharge. Cette capacité est minimale pour l'échantillon issu de l'oxyde PbO_{1,33} alors qu'elle est plus ou moins significative pour l'échantillon issu de l'oxyde PbO_{1,44}.

L'évaluation du coefficient d'utilisation de la masse active, nous avons remarqué que pour des faibles valeurs de vitesse de balayage, la masse active présente une bonne réduction de PbO₂ en PbSO₄ (Pb²⁺ en Pb⁴⁺). Pour ces faibles valeurs de vitesse de balayage, la réduction se fait en profondeur du matériau, par contre pour des valeurs de vitesse de balayage élevées la réduction se fait en surface du matériau.

CONCLUSION GENERALE.

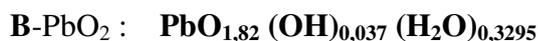
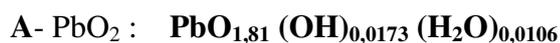
La préparation d'oxydes intermédiaires PbO_x ($1,33 < x < 1,55$) est possible et dépend principalement de la température de chauffage. À basse température ($T < 330^\circ C$), on peut préparer la phase $PbO_{1,55}$ qui présente une structure cristallographique similaire à celle du PbO_2 . A haute température ($T > 430^\circ C$), on prépare respectivement les phases $PbO_{1,44}$ et $PbO_{1,33}$. Ces deux phases présentent des modèles de DRX complètement différents de PbO_2 .

La récupération du dioxyde de plomb à partir de ces oxydes intermédiaires est possible. La mise en contact de ces oxydes avec l'acide sulfurique de densité 1,28 se traduit par une réaction chimique spontanée et donne de nouvelles phases plus stables. Cette réaction chimique spontanée montre l'instabilité des oxydes en milieu sulfurique.

L'étude des différents spectres de diffraction des rayons X (XRD) des poudres de ces nouvelles phases montre que seul l'échantillon préparé à partir de $PbO_{1,55}$ présente un motif similaire à celui de PbO_2 , avec des pics de α et de β PbO_2 en outre, un nouveau pic est observé à $2\theta = 26,8^\circ$, ce qui est probablement dû à la présence de cristaux de $PbSO_4$. En effet, les particules de PbO présentes dans les oxydes intermédiaires et en présence de H_2SO_4 subissent une réaction chimique donnant du $PbSO_4$.

Les autres échantillons préparés à partir de $PbO_{1,44}$ et de $PbO_{1,33}$, présentent des profils complètement différents de l'échantillon PbO_2 . Ils présentent des phases semi-cristallines. Cela peut s'expliquer par le fait que ces oxydes ont été préparés respectivement à partir des oxydes intermédiaires $PbO_{1,44}$ et $PbO_{1,33}$ qui ont déjà perdu une certaine quantité d'oxygène, en plus de l'eau structurale et il est évidemment difficile de la récupérer à partir de la solution aqueuse lorsqu'elle est traitée avec H_2SO_4 .

L'hydratation de $PbO_{1,55}$ qui n'est pas stoechiométrique conduit à un dioxyde de plomb qui contient plus d'eau structurale, et présente un déficit en Plomb par rapport à l'échantillon de départ (noté **A**). Ce déficit est comblé par les espèces protonées présentes sous forme de groupements hydroxyles. Ce qui explique la teneur en OH^- élevée dans l'échantillon issu de l'oxyde $PbO_{1,55}$ (noté **B**) **A**. Au vu de ces constatations nous proposons les formalismes suivants respectivement pour les échantillons **A** et **B**.



La répartition de l'eau dans la matrice PbO_2 joue un rôle déterminant dans la cinétique de réduction en milieu sulfurique. Les résultats des études en électrodes séparées ont montré une augmentation de 17% de capacité électrique et une augmentation de 26,75% pour les valeurs du coefficient de diffusion de H^+ en faveur de l'échantillon **B**.

L'évaluation du coefficient de diffusion du proton H^+ (DH^+) de PbO_2 par voltampérométrie a montré que le DH^+ du PbO_2 produit à partir de l'oxyde $PbO_{1,55}$ est très supérieur à celui du PbO_2 obtenu à partir d'électrodes de batterie.

La valeur du coefficient de diffusion du proton H^+ élevée dans la structure de PbO_2 a permis la réduction de Pb^{4+} en Pb^{2+} . Étant donné que le mécanisme d'insertion de protons dans PbO_2 représente cette cinétique de réduction, il indique que l'échantillon de PbO_2 synthétisé à partir de l'oxyde $PbO_{1,55}$ contient une grande quantité d'eau structurale sous la forme OH-hydroxyle. Cette eau sert de support de protons à partir de l'électrolyte et intervient lors de la réduction de la profondeur du matériau. Il s'agit d'un déficit en Pb^{4+} dans la structure de PbO_2 qui est comblée par les espèces protonées présentes sous la forme de groupes hydroxyle. Ceci explique la forte teneur en OH⁻ dans l'échantillon de PbO_2 synthétisé à partir de l'oxyde $PbO_{1,55}$ par rapport au PbO_2 de départ. L'hydratation de $PbO_{1,55}$ non stoechiométrique a conduit à du dioxyde de plomb qui contient de l'eau structurale. Cette quantité a davantage contribué au mécanisme de réduction de PbO_2 produit à partir de $PbO_{1,55}$ que celle des autres formes d'oxydes de plomb. Cela a été confirmé par les valeurs de la capacité, calculées par intégration de la zone du voltamogramme pour chaque vitesse de balayage, qui se sont révélées meilleures que les performances capacitives de la variété PbO_2 synthétisées à partir de l'oxyde $PbO_{1,55}$. Nous confirmons ainsi que la diffusion de protons est liée à la quantité d'eau présente dans le PbO_2 .

La récupération de dioxyde de plomb à partir d'oxydes intermédiaires est possible. Le dioxyde de plomb récupéré à partir de batteries électriques usagées peut être recyclé, et on récupère une masse active positive (PAM) dont les caractéristiques physico chimique et électrochimiques très compétitives pour l'amélioration des batteries fabriquées par l'ENPEC, les résultats de ce présent travail contribue à résoudre les problèmes économiques et écologiques.

En conclusion, ce travail présente double impacts :

Le premier économique qui est le recyclage du Plomb utilisé comme matière première dans les ateliers de fabrication des batteries électriques et éviter ainsi la lourde facture en devise forte d'importation du plomb qui ne cesse d'augmenter dans la bourse.

Le second écologique, la récupération des batteries usées et le recyclage de ses composants dans l'atelier d'affinage, et éviter la pollution des eaux souterraines.

En perspective, il est très souhaitable que des essais semi pilotes soient réalisés à l'échelle semi pilote au niveau des ateliers de fabrication de la plaque positive dans les usines

de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie (ENPEC) soit au niveau de Sétif, de Oued Smar Alger ou de Frenda dans la wilaya de Tiaret.

Références Bibliographiques

- [1] P.Garnier, G.Calvarin et D.Weigel,
Extrait du journal de chimie physique, 11(1972) 1711.
- [2] P. Polmoer,
Structural Chemistry, Kassel, PFA (1968) 254.
- [3] P. Pascal,
Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [4] L.Seigneurin et J.Brenet,
C.R. Acad. Sci., 246 (1958) 1187.
- [5] W.Wernicke,
Ann. Phys. Chem., 141 (1870)109.
- [6] H.Becquerel,
Ann. Phys. Chem., 8 (1943) 405.
- [7] P.Beetz,
Ann. Phys. Chem., 61 (1944) 209.
- [8] P.Chartier,
Thèse doctorat d'état, Strasbourg France (1968).
- [9] A.Bystrom,
Arkiv. Kemi. Mineral, Geol. , A20, (1945), 11.
- [10] M.I.Gillibrand et B.Halliwell,
J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 1143.
- [11] G.Buttler et J.L.Copp,
J. Chem. Soc., 145 (1956) 725.
- [12] E.M.Otto,
J. Electrochem. Soc, 113 (1966) 525.
- [13] E.Rencker,
Bull. Soc. Chim. , 2, (1936), 981.
- [14] G.L. Clarck, N.C. Sckieltz et T.T. Quirke,
J. Amer. Ceram. Soc., 59 (1937) 2305.
- [15] A.Byström,
Arkiv. Kemi. Mineral, Geol. , A25 (1947) 13.
- [16] F. Laffitte et C.D. Holtermann,
C.R. Acad. Sci., 204 (1937) 1813.
- [17] M. Leblanc et E. Eberius,
Z. Phys. Chem., (Leipzig), 160 (1932)129.

- [18] S.T. Gross et J. Amer.
Ceram. Soc., 63, (1941), 1168.
- [19] R.Weiss et R. Faivre,
C. R. Acad. Sci., 245 (1957) 1629.
- [20] R.Weiss,
Thèse université de Nancy France (1959).
- [21] C.B. Holtermann,
Ann. Chim. , 14 (1940) 121.
- [22] R. Weiss et R. Faivre,
XVIème congr. intern. Chim. Pure et appli. Paris, 1957.
- [23] W.B. White et R. Roy,
J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964) 242.
- [24] R.T. Angstadt, C.J. Venuto et P. Rüestschi,
J. Electrochem. Soc, 109 (1962) 177.
- [25] P.Pascal,
Nouveau traité chimie minérale, Tome VIII, ed., Masson (1960) 618.
- [26] G.Grube,
Z. Elektrochem. , 28 (1922) 273.
- [27] S.Glasstone,
J. Chem. Soc., 121 (1922) 1456.
- [28] V.Zotier,
Bull. Soc. Chim. , 13 (1913) 61.
- [29] F.Jirsa,
Z. Phys. Chem. , (Leipzig), 94 (1920)1.
- [30] Th.Katz,
Ann. Chimie, 5 (1950) 5.
- [31] J.D. Kondrachov, A.J. Zaslavsci et S.S. Tolkatchev,
Dok. Akad. Nauk. SSSR 75 (1950)559.
- [32]. F. Lappe,
J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [33]. W. Mindt,
J. Electrochem . Soc ., 116 (1969) 1076.
- [34] U.B. Thomas,
J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42.
- [35] Hand Book of Chemistry and physics
Ed. 62 et 63 (1982) New york.

- [36] D.A.J. Rand , P.T. Moseley, J. Garche,
C.D. Parker, Valve-Regulated Lead–Acid
- [37] P. Pascal,
Nouveau traité chimie de chimie minérale, Tome VII, ed., Masson
- [38] R.W.G.Wyckoff,
 ² Crystal structures ² second ed., vol 1, Wiley interscience, New york.
- [39] K.M.H.Jarrett,
 Thèse université d'oxford (1980).
- [40] P.D.Antonio et A.Santoro,
 Acta Crystallogr., B36, 2394 (1980).
- [41] A.Santoro, P.D.Antonio et S.M.Caulder,
 J. Electrochem. Soc., 13 (1983)1451.
- [42] S.M.Caulder, J.S.Murday et A.C.Simon,
 J.Electrochem.Soc, 11 (1973) 1515.
- [43] S.M.Caulder et A.C.Simon,
 J.Electrochem.Soc, 121 (1974)1546.
- [44] J.D.Dawson, M.E.Rana, B.Munasiri et J.Mcwhinnie
in ² Power Sources, vol 7 ² J.Thompson editor, P1, Academic Press, London (1979).
- [45] K.S.Kim, T.J.O'leary et N.Winograd,
 Anal. Chem., 45, 2214.
- [46] J.R.Gavarri, P.Garnier et P. Boher,
 J. Solid State Chemistry 75 (1988)251.
- [47] R.J.Hill,
 Master.Res.Bull. 17 (1982) 769.
- [48] P.T Moseley, J.L.Hutchison, M.A.M.Bourke, R.J Hill et V.S.Rainey,
J.Electrochem.Soc.,130 (1983) 829.
- [49] P.T Moseley, J.L.Hutchison et M.A.M.Bourke,
 J.Electrochem.Soc,129 (1982) 876.
- [50] J.D.Jorgensen, R.Varma, F.J.Rotella, G.Cook et N.P.Yao,
 J.Electrochem.Soc, 129 (1982) 1678.
- [51] R.J. Hill,
 J.Power.Sources, 11 (1984) 19.
- [52] J.P.Pohl et H.Rickert,
 J.Phys.Chem.,112 (1978) 117.
- [53] J.S.Anderson et M.S.Terns,
 J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 272

- [54] N.E.Bagshaw, R.L.Clarke et B.Halliwell,
J. Appl. Chem. 16 (1966)180.
- [55] W.Fisher et H.Rickert,
Phys. Chem, 77 (1973) 975.
- [56] J.P.Pohl et H.Rickert,
Power Sources 5² (D.H.Collins, ed.), Academic Press, London (1974) 15.
- [57] U.Hullmane, A.Winsel et E.Voss,
J. Power Sources, 25 (197) 27.
- [58] J.P.Pohl et W Shendler ,
J. Power Sources, 6 (1981) 245.
- [59] F.Boltcher et H.S.Panesar,
J. Power Sources, 36 (1991) 439.
- [60] J.D.Jorgensen, R.Varma, F.J.Rotella, G.Cook et N.P.Yao,
Paper 604 presented at the electrochemical society meetings, Denver, 10 Oct. 1981 11-16.
- [61] R.Varma, J.Eckert, V.A.Maroni, J.A.Goldstone, C.Giardano, T.Cehelmek, et R.Kumar,
in ²Advances in lead-acid batteries, ² K.R.Bullock and D.Pavlov editors, PV 84-14.
- [62] P. Rüetschi et R.Giovanoli,
J. Power Sources, 13 (1991) 81.
- [63] P. Rüetschi,
J. Electrochem. Soc. 139, 5 (1992) 1347-1351.
- [64] N.Chelali,
Thèse doctorat, Grenoble (1994)
- [65] E.J. Taylor, G.A. Shia et D.T. Peters,
Abstract 37, p.58. the electrochemical Society Extended Abstracts, vol 83-1, San
Francisco,C.H., May 8-13, 1983.
- [66] P. Rüetschi et B.D. Cahan,
J.Electrochem.Soc, 104 (1957) 407.
- [67] P.Boher, P.Garnier, et J.R. Gavarrri,
J. Solid State Chem. 52 (1984)146.
- [68] M. Gauthier,
J.Electrochem.Soc, 121 (1974) 1546.
- [69] P. Garnier et P.Boher,
J. Solid State Chem. 48 (1979)113.
- [70] J.C.Barnes et R.T.Mathieson,
ed. D.H.Collins, Batteries 2 Perganon, London (1965), 41.
- [71] D.Pavlov, V.Iliev, G.Papazov et E. Bashtavelova,
J.Electrochem.Soc, 121 (1974) 854.

- [72] J.H. Gladstone, A. Tribe,
Nature, 25 (1882) 221.
- [73] H.E. Haring, U.B Tomas,
Trans. Electrochem. Soc., 68 (1935) 293.
- [74] H. Stoerz,
Brevets Américains N° 2678340 (1953) et N° 2678341 (1954).
- [75] H. Bode, E. Voss,
Z. Elektrochem, 60 (1956) 1053.
- [76] P. Ruetschi, B.D. Cahan,
J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [77] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones,
Trans.Faraday. Soc., 50 (1954) 136.
- [78] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones,
Trans.Faraday. Soc., 112 (1965) 1133.
- [79] W.H. Beck, W.F.K. Wynne-Jones,
Trans.Faraday. Soc., 55 (1959) 331.
- [80] J.A. Duisman, W.F. Giauque,
J. Phys. Chem., 72 (1968) 562.
- [81] J. Besson et J.Guitton,
 Manipulation d'électrochimie ed Masson Paris (1971).
- [82] A.C.Simon, S.M.Caulder et J.R.Pierson,
Electrochim. Acta., 19 (1974) 739.
- [83] J.Perkins,
 Mater. Sci. Eng, 28 (1977) 167.
- [84] R.D. Prengaman,
Journal of Power Sources, 78 (1999) 123-129
- [85] D.Pavlov et G.Papazov,
J.Applied. Electrochem, 6 (1976) 339.
- [86] H.Bode et E.Voss,
Electrochim. Acta, 1 (1959) 318.
- [87] A.Abdul Azim et A.A.Ismail,
J.Applied. Electrochem, 7 (1977) 119.
- [88] J.Burbank, A.C.Simon et E.Willihnganz,
ed. P.Delahay, Advances in Electrochemistry and Engineering, 8 (1971),157.
- [89] N.A.Hampson et J.B.Lakeman,
J.Power.Sources, 6 (1981)101.

- [90] B.K.Mahato,
J.Electrochem.Soc, 124 (1977) 1663.
- [91] B.K.Mahato,
J.Electrochem.Soc, 127 (1980) 1679.
- [92] B.K.Mahato,
J.Electrochem.Soc., 128 (1981)1416.
- [93] G.W.Mao, P.Rao, F.L.Marsh et F.M.Dunlevey,
Brevet Américain n°4329408 (1982).
- [94] B.P.Varma,
Brevet Américain n°4230779 (1980).
- [95] B.P.Varma,
Brevet Américain n°4295940 (1981).
- [96] J.C. Barnes, R.T. Mathieson,
ed.D.H. Collins, Batteris 2 Pergamon, London (1965) 41
- [97] G.W.Vinal,
Storage batteries, Wiley, New York, 4 ed., (1955).
- [98] J. Armstrong, I.Dugdale et W.J.McCusker,
D.H. Collins ed., Power Sources, 1966. Pergamon, London (1967),163.
- [99] A.Sahari et L.Zerroual,
J. Power Sources, 32 (1990) 407.
- [100] G. Liptay,
Thermochim. Acta, 14 (1976) 279.
- [101] I. Mawston, P. Buchanan, G. Wright,
J. Power Sources, 48 (1995) 77.
- [102] G.L. Corino, R.J. Hill, A.M. Jessel, D.A.J. Rand, J.A. Wunerlich,
J. PowerSources, 16 (1985) 141.
- [103] M. Boutehala,
Thèse de magister Université Ferhat Abbas Sétif (1992).
- [104] C. Poinsignon, J. Yvon et R. Mercier,
Israel J. Chem. 22 (1982) 253.
- [105] A. Rebbah,
Cours de cristallographie, fascicule 3 O.P.U (1993)
- [106] P. Scherrer,
Gttinger Nachrichten, 2 (1918) 98.
- [107] E. Bauerle,
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 2657.

- [108] C. Ho, I. Raistrick et R. Huggins.
J.Electrochem. Soc, 127,2 (1980) 343.
- [109] M.Armand,
Thèse doctorat INP de Grenoble FRANCE (1978).
- [110] H. Majastre ,
Thèse doctorat INSA de Lyon FRANCE (1991).
- [111] F. Tedjar,
Thèse doctorat INP de Grenoble FRANCE (1988).
- [112] W. Wen, B.A. Boukamp et W. Weppner,
J.Electrochem. Soc, 126 (1979) 2258.
- [113] B. Kapfer,
Thèse doctorat INP de Grenoble FRANCE (1982).
- [114] H. Matsuda et Y.Ayabe,
Z. Electrochem., 59 (1955) 119.
- [115] J.M. savéant et E. Vianello,
Electrochim. Acta., 8 (1963) 905.
- [116] L. Nadjo et J.M. savéant,
Electroanal. Chem., 48 (1973) 113.
- [117] J.E.B. Randles,
Trans. Faraday. Soc. 44 (1948) 327.
- [118] A. Sercik,
Cz. Chem. Com. , 13 (1948) 349.
- [119] P. Delahay,
J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 119.
- [120] R.S. Nicholson et I. Shaim,
Anal. Chem., 36 (1964) 706.
- [121] J.M. savéant ,
Rev. Chim. Min., 5 (1968) 477.
- [122] R. Fitas,
Thèse Doctorat d'Etat, Université Ferhat Abbas Sétif -1 (1998).
- [123] Hao, H., Chen, K., Liu, H., Wang, H., Liu, J., Yang, K., Yan, H.: A review of the positive electrode additives in Lead-Acid Batteries. Int. J. Electrochem. Sci. 13,2329 –2340 (2018)
- [124] Chahmana, N., Matrakova, M., Zerroual,
Bulgarian Chem. Commun. 48, 285-289 (2016)
- [125] Karami, H., Karimi, M.A., Haghdar, S.:
Mat. Res. Bull. 48, 3054-3065 (2008)

- [126] Pavlov, D.: The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel-crystal system with proton and electron conductivity, *J. Electrochem. Soc.* 139: 3075-3080 (1992)
- [127] Pavlov, D., Balkanov, I., Halachev, T., Rachev, P
J. Electrochem. Soc. 136: 3189-3197 (1989)
- [128] Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., Djellouli, B. Heat treatment of α - and β -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources* 58: 225-229 (1996)
- [129] Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., Djellouli, B.: Role of hydration water in the reduction process of PbO_2 in lead/acid cells, *J. Power Sources* 64: 57-60 (1997)
- [130] Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., Djellouli, B.: Thermal degradation of α - and β - PbO_2 and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources* 85: 56-58 (2000).
- [131] Fitas, R., Chelali, N., Zerroual, L., Djellouli, B.: Mechanism of the reduction of α - and β - PbO_2 electrodes using an all-solid-state system, *Solid State Ionics* 127: 49-54 (2000)
- [132] Zerroual, L., Fitas, R., Djellouli, B., Chelali, N.: 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: 837-840 (2006)
- [133] E.J. Schouler,
Solid State Conductors, 3, 16 Goudenough, Jensen, eds Odense University Press (1985).
- [134] Rüetschi, P.: Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO_2 Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 139: 1347-1351 (1992)
- [135] D. Pavlov,
J. Power Sources, 19 (1987) 15-25.
- [136] Op cité par A. Bard et L.R Faulkner,
Electrochimie (principes, méthodes et applications) ed. Masson, Paris , (1983).
- [137] R. Münzberg et J.P.Pohl,
15th International Power Sources Symposium, (1986).

Annexe I

Méthode de détermination du rapport O/Pb.

A partir des courbes d'Analyse Thermo Gravimétrique, nous déduisons les valeurs de perte de masse des échantillons entre la température de l'isotherme et l'obtention de l'oxyde de plomb (phase pure). A la température de l'isotherme nous considérons que l'oxyde a la formule suivante : PbO_{1+X} .

A titre d'exemple, nous citons :

I) Echantillon A.

1- Entre la température ambiante 376 et 596°C la perte de masse est égale à:

$$7,92 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 3,168 \text{ mg} .$$

Cette masse représente la masse d'oxygène dégagée, et le nombre de mole de cet oxygène sera

$$3,168 \cdot 10^{-3} : 16 = 0,198 \cdot 10^{-3} \text{ moles d'O}$$

Ce nombre de mole d'oxygène est contenu dans 86,2 mg d'échantillon, donc dans une mole de α - PbO_2 on aura

$$\begin{array}{l} 86,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 0,198 \cdot 10^{-3} \text{ moles d'O} \\ 239,19 \text{ g} \rightarrow \underline{0,54941 \text{ mole d'O}} \text{ par mole de } \alpha\text{-PbO}_2. \end{array}$$

$X = 0,55$ L'oxyde intermédiaire aura pour formule **$PbO_{1,55}$** .

2- Entre la température ambiante 432 et 596°C la perte de masse est égale à:

$$5,99 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 2,396 \text{ mg} .$$

Par la même méthode de calcul que précédemment on obtient $X = 0,416$. L'oxyde intermédiaire aura donc pour formule :

$PbO_{1,416}$ (mélange de deux oxydes 78,19% de $PbO_{1,44}$ et 21,81% de Pb_3O_4).

3- Entre la température ambiante 529 et 596°C la perte de masse est égale à:

$$4,80 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 1,92 \text{ mg} .$$

Pour cette perte de masse on aura $X = 0,333$. L'oxyde intermédiaire aura donc pour formule

$PbO_{1,333}$ (Pb_3O_4).

II) Echantillon B.

1- Entre la température ambiante 330 et 588°C la perte de masse est égale à:

$$10 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 4,0 \text{ mg} .$$

Cette masse représente la masse d'oxygène dégagée, et le nombre de mole de cet oxygène sera

$$4,0 \cdot 10^{-3} : 16 = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles d'O}$$

Ce nombre de mole d'oxygène est contenu dans 85,5 mg d'échantillon, donc dans une mole de α -PbO₂ on aura

$$\begin{aligned} 85,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} &\rightarrow 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles d'O} \\ \dots 239,19 \text{ g} &\rightarrow \underline{0,7 \text{ mole d'O}} \text{ par mole de } \alpha\text{-PbO}_2. \end{aligned}$$

X = 0,70 l'oxyde intermédiaire aura pour formule :



2- Entre la température ambiante 423 et 588°C la perte de masse est égale à:

$$6,29 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 2,516 \text{ mg} .$$

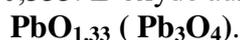
Par la même méthode de calcul que précédemment on obtient X= 0,44. L'oxyde intermédiaire aura donc pour formule :



3- Entre la température ambiante 506 et 588°C la perte de masse est égale à:

$$4,76 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 1,904 \text{ mg} .$$

Cette perte de masse correspond à X = 0,333. L'oxyde aura donc pour formule :



Tous ces résultats sont récapitulés dans les tableaux I-ann1 et II-ann1.

Plage de température (°C)	Δm (mg)	x	Oxyde
376- 596	3,168	0,55	PbO _{1,55}
432- 596	2,396	0,416	PbO _{1,416}
529- 596	1,920	0,333	PbO _{1,33} (Pb ₃ O ₄)

Tableau I-ann1 : Obtentions des oxydes intermédiaires à partir de **A**-PbO₂.

Plage de température (°C)	Δm	x	Oxyde
330- 596	4,00	0,70	PbO _{1,70}
423- 596	2,516	0,44	PbO _{1,44}
506- 596	1,904	0,333	PbO _{1,33} (Pb ₃ O ₄)

Tableau II-ann1: Obtentions des oxydes intermédiaires à partir de **B**-PbO₂.

Annexe II.

Compositions des mélanges d'oxydes obtenus après chauffage.

Après chauffage aux isothermes signalés en annexe I. Les oxydes ont été soumis à l'analyse par diffraction des rayons X.

Les valeurs des distances réticulaires des différentes raies ont été comparées à celle des fiches A.S.T.M.de :

- 1- α -PbO₂ . Fiche n° 11-549.
- 2- β -PbO₂: Fiche A.S.T.M.n° 25-447 .

11-549

d	3.12	2.74	2.63	3.83	α -PbO ₂ ALPHA LEAD DI OXIDE				
I/I ₁	100	70	70	12					
Rad. CuK α	λ 1.5418	Filter Ni	Dia. 344 MM	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	6.31	I/I ₁	G.C. DIFFRACTOMETER	3.83	12	110			
Ref.	K.A. GROSS, AUSTRALIAN DEFENCE SCIENTIFIC SERVICE, DEFENCE STANDARDS LABORATORIES, DEPT. OF SUPPLY, MELBOURNE.			3.12	100	111			
Sys.	ORTHORHOMBIC S.G.Pbcn (60) AUSTRALIA			2.97	15	020			
a	4.938	b	5.939	c	5.486	A	0.8314	C	0.9237
"	"	"	"	"	"	Z	4	Dx	9.875
Ref.	P.RUETSCHI AND B.D. CAHAN, J.ELECTROCHEM. SOC. 104 406-413 (1957)			2.74	70	002			
				2.63	70	021			
				2.48	20	200			
				2.23	6	112			
				2.02	6	022			
				1.89	30	220			
				1.84	45	130,202			
				1.79	30	221			
				1.64	15	113			
				1.56	17	222,023			
				1.53	30	311,132			
				1.43	20	041,312			
				1.37	15	312			
				1.31	15	223			
				1.26	20	330			
				1.24	30	241,400			
				1.20	40	204,313			
REPLACES	10-212								

1- Fiche ASTM de α -PbO₂ , n° 11-549.

Partie : Annexes

25-447

PbO ₂ - Beta -	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Lead Oxide Plattnerite, syn	3.5	100	110	0.9617	2	332
	2.797	88	101	0.9514	4	501
	2.480	21	200	0.9492	2	223
	2.437	2	111	0.9343	<1	511
Rad. CuKα λ 1.54184 Filter Mono. d-sp Diff. Cut off 15.0 Int. Diffractometer $I/I_{cor.}$ 15.7(1) Ref. Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. JCPDS Grant-in-Aid Report. (1990)	2.217	1	210	0.9323	2	303
	1.8559	52	211	0.9274	3	422
	1.7534	12	220			
	1.6941	6	002			
Sys. Tetragonal S.G. P4 ₂ /mnm (136) a 4.9564(7) b c 3.3877(4) A C 0.6835 α β γ Z 2 mp Ref. Ibid.	1.5670	9	310			
	1.5253	12	112			
	1.4849	10	301			
	1.3986	6	202			
D _x 9.55 D _m SS/FOM F ₃₀ = 78(010,39)	1.3459	<1	212			
	1.2739	8	321			
	1.2391	2	400			
	1.2179	5	222			
Color Dark gray Peak height intensities. Sample obtained from Mallinckrodt, certified as 95+ % pure. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest lines for three specimen mounts = 4%. Validated by calculated pattern. Rutile, O ₂ -Ti type. Silicon used as internal standard. Single-crystal data used. PSC: TP6. To replace 25-447.	1.1653	2	330			
	1.1503	6	312			
	1.1327	4	411			
	1.1083	2	420			
	1.1044	1	331			
	1.1008	3	103			
	1.0062	5	213			
	1.0001	2	402			
	0.9720	1	510			

2- Fiche ASTM de β-PbO₂, n° 25-447.

36-1461

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

3- Fiche ASTM de PbSO₄, n° 36-1461.

Partie : Annexes

Les résultats de l'identification α -PbO₂ sont regroupés dans les tableaux: Iann2 – IIann2.

d (Å)		(h k l)	Observation
Expérimentale	Fiche A.S.T.M		
3,829	3,83	110	Phase pur : α -PbO ₂ Aucun changement après chauffage à 140°C et 230°C.
3,117	3,12	111	
2,743	2,74	002	
2,626	2,63	021	
2,478	2,48	200	
1,839	1,84	202	
1,801	1,79	221	
1,645	1,64	113	

Tableau Iann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de α -PbO₂, α -PbO₂ chauffé à 140°C et α -PbO₂ chauffé à 230°C et celle de la fiche ASTM n° 11-549 correspondante à la variété α -PbO₂.

d (Å)		(h k l)	Observation
Expérimentale	Fiche A.S.T.M		
3,14978	3,15	111	Phase pur : PbO _{1,55}
2,735	2,745	002	
1,927	1,928	202	
1,633	1,635	311	
1,573	1,572	222	

Tableau IIann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de α -PbO₂ chauffé à 376 °C et celle de la fiche ASTM n° 27-1200 correspondante à PbO_{1,55}.

d (Å)					Observation
Expéri-mentale	Fiche A.S.T.M n° 27-1201 de PbO _{1,44} .	(h k l)	Fiche A.S.T.M n°41-1493 de Pb ₃ O ₄ .	(h k l)	
3,384					Mélange de 78,19 % de PbO _{1,44} et 21,81 % de Pb ₃ O ₄ .
3,155	3,16	111			
2,9041			3,379	211	
2,735	2,734	200			
1,931	1,934	220	2,904	112	
1,650	1,649	311			
1,579	1,579	222			

Tableau IIIann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de α -PbO₂ chauffé à 432 °C et celle des fiches ASTM n° 27-1201 et n° 41-1493 correspondante respectivement à PbO_{1,44} et Pb₃O₄.

d (Å)			(h k l)	Observation
Expérimentale	Fiche A.S.T.M			
3,372	3,379		211	Phase pur : Pb ₃ O ₄ .
2,96	2,904		112	
2,80	2,787		310	
6,229	6,23		110	

Tableau IVann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de α -PbO₂ chauffé à 529 °C et celle de la fiche ASTM n° 41-1493 correspondante à la variété Pb₃O₄.

Partie : Annexes

d (Å)		(h k l)	Observation
Expérimentale	Fiche A.S.T.M		
3,502	3,50	110	Phase pur : β -PbO ₂ : Aucun changement après chauffage à 140°C et 230°C.
2,793	2,793	011	
2,465	2,469	020	
1,846	1,855	121	
1,750	1,752	220	
1,688	1,692	002	
1,563	1,568	130	

Tableau Vann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de β -PbO₂, β -PbO₂ chauffé à 140°C et β -PbO₂ chauffé à 230°C et celle de la fiche ASTM n° 25-447 correspondante à la variété β -PbO₂.

d (Å)					Observation
Expéri- mentale	Fiche A.S.T.M n° 27-1200 de PbO _{1,55} .	(h k l)	Fiche A.S.T.M n° 25-447 de β -PbO ₂ .	(h k l)	
3,50					Mélange de 64,2 % de PbO _{1,55} et de 35,8 % de β - PbO ₂
3,1498	3,15	111	3,50	110	
2,792					
2,735	2,745	002	2,793	011	
2,465					
1,846			2,469	020	
1,927	1,928	202	1,855	121	
1,688					
1,633	1,635	311	1,692	002	
1,573	1,572	222			

Tableau VIann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de β -PbO₂ chauffé à 330 °C et celle des fiches ASTM n° 27-1200 et n° 25-447 correspondante respectivement à PbO_{1,55} et β -PbO₂.

d (Å)		(h k l)	Observation
Expérimentale	Fiche A.S.T.M		
3,155	3,16	111	Phase pur : PbO _{1,44}
2,735	2,734	200	
1,931	1,934	220	
1,650	1,649	311	
1,579	1,579	222	

Tableau VIIann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales de β -PbO₂ chauffé à 423 °C et celle de la fiche ASTM n° 27-1201 correspondante à PbO_{1,44}.

d (Å)		(h k l)	Observation
Expérimentale	Fiche A.S.T.M		
3,37	3,38	211	Phase pur : Pb ₃ O ₄
2,958	2,90	112	
2,81	2,79	310	
6,223	6,23	110	

Tableau VIIIann2 : Comparaison entre les valeurs de d expérimentales β -PbO₂ chauffé à 506°C et celle de la fiche ASTM n° 41-1493 correspondante à Pb₃O₄.

Annexe III

Détermination du nombre de mole de H₂O de surface et de OH⁻ de structure.

Nous avons calculé les valeurs des pertes de masse correspondantes aux températures 150 °C et 250°C, la première température correspond à la perte d'eau de surface, la deuxième correspond à la perte d'eau de structure.

Les valeurs de perte de masse déduites à partir des courbes d'ATG des figures C2 et C3 sont :

I) Echantillon A.

1- Entre la température ambiante et 140 °C la perte de masse est égale à:

$$0,2 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 0,08 \text{ mg} .$$

Cette masse représente la masse d'eau de surface, et le nombre de mole de cette eau sera

$$0,08 \cdot 10^{-3} : 18 = 4,44 \cdot 10^{-6} \text{ moles d'eau}$$

Ce nombre de mole d'eau est contenu dans 86,2 mg d'échantillon, donc dans une mole de α -PbO₂ on aura

$$\begin{array}{l} 86,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 4,44 \cdot 10^{-6} \text{ moles d'eau} \\ 239,19 \text{ g} \rightarrow \underline{0,01233 \text{ mole}} \text{ d'H}_2\text{O par mole de } \alpha\text{-PbO}_2. \end{array}$$

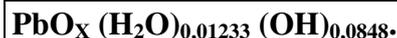
2- Entre la température 140 et 230 °C la perte de masse est égale à:

$$1,3 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 0,52 \text{ mg} .$$

Cette masse représente la masse d'eau de structure (sous forme de OH⁻), le nombre de mole des OH⁻ sera :

$$\begin{array}{l} 0,52 \cdot 10^{-3} \text{ g} : 17 = 0,0305 \cdot 10^{-3} \text{ moles d'OH}^- \\ 86,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 0,0305 \cdot 10^{-3} \text{ mole.} \\ 239,19 \text{ g} \rightarrow \underline{0,0848 \text{ mole}} \text{ de OH}^- \text{ par mole de } \alpha\text{-PbO}_2. \end{array}$$

Ainsi donc la formule de α -PbO₂ s'écrit :



I) Echantillon B.

La perte de masse pour β -PbO₂ est calculée de la même façon que α -PbO₂.

1- La perte de masse à T = 140 °C est égale à

$$0,1 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 0,04 \text{ mg} .$$

Partie : Annexes

Cette masse représente la masse d'eau de surface, et le nombre de mole de cette eau sera égale $0,04 \cdot 10^{-3} : 18 = 2,223 \cdot 10^{-6}$ mole d'eau.

Ce nombre de mole d'eau est contenu dans 85,5 mg d'échantillon Dans une mole de β -PbO₂ on aura :

$$85,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 2,223 \cdot 10^{-6} \text{ moles d'eau}$$

$$239,19 \text{ g} \rightarrow 0,00616 \text{ mole d'H}_2\text{O par mole de } \beta\text{-PbO}_2.$$

2- La perte de masse à T = 230 °C est égale à

$$1,0 \text{ cm} \times 0,4 \text{ mg/cm} = 0,4 \text{ mg} .$$

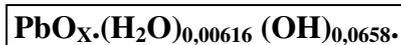
Cette masse représente la masse d'eau de structure (sous forme de OH), le nombre de mole des OH sera :

$$0,4 \cdot 10^{-3} \text{ g} : 17 = 0,0235 \cdot 10^{-3} \text{ moles d'OH}^- .$$

$$85,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 0,0235 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$

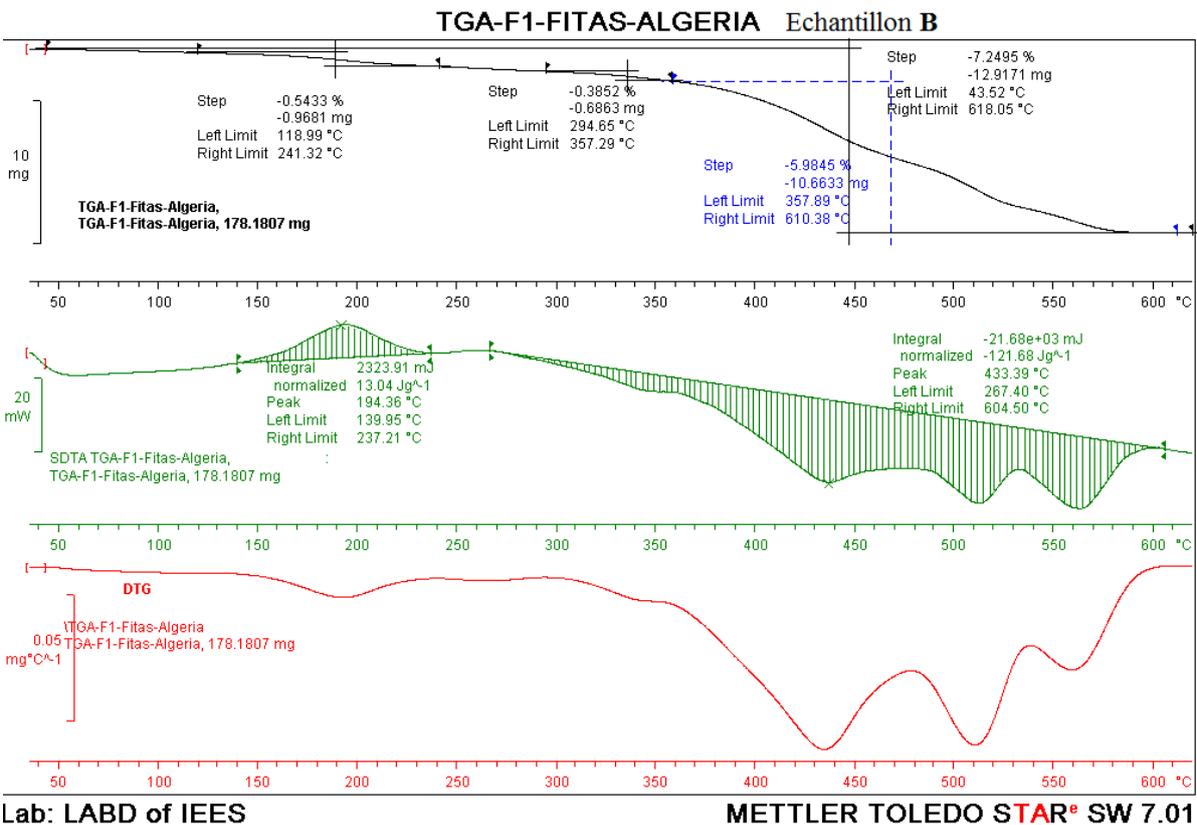
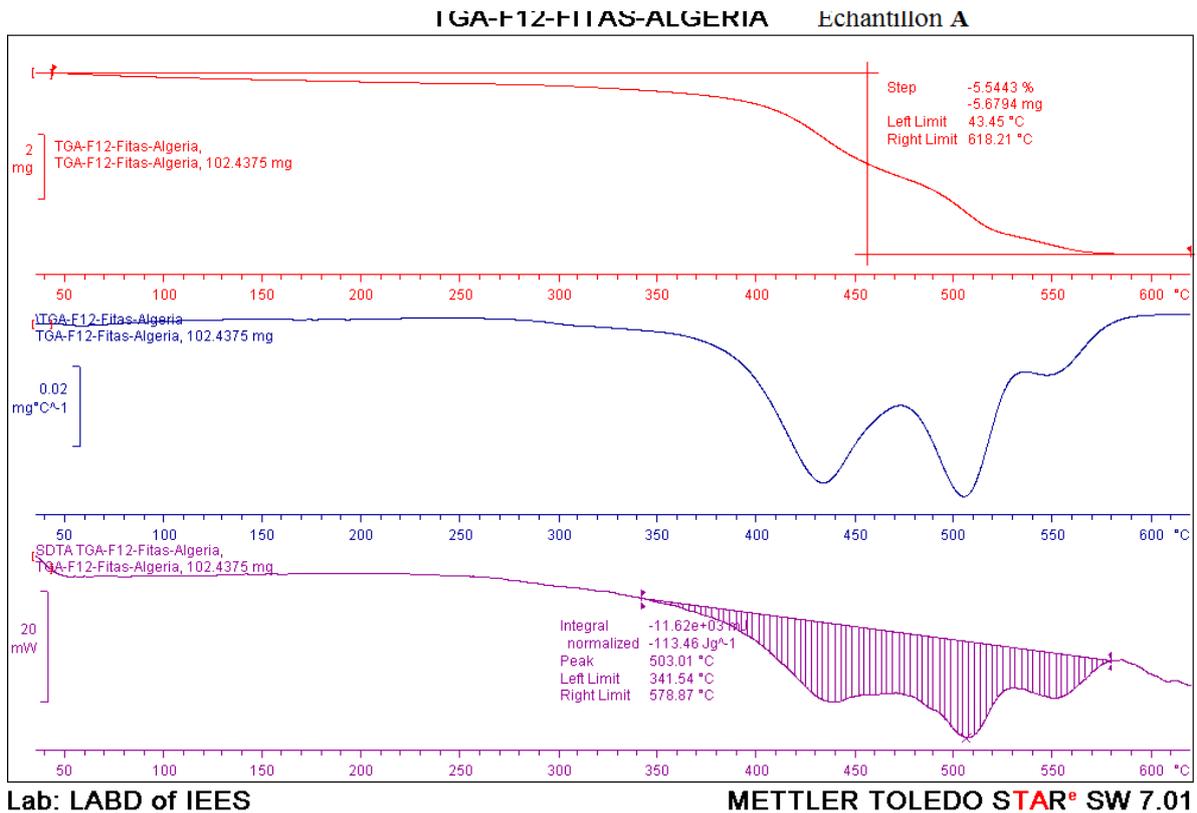
$$239,19 \text{ g} \rightarrow 0,0658 \text{ mole de OH par mole de } \beta\text{-PbO}_2.$$

La formule de β -PbO₂ s'écrit:



Annexe IV

Courbes Originales de l'Analyse thermique (ATG, ATD ...).

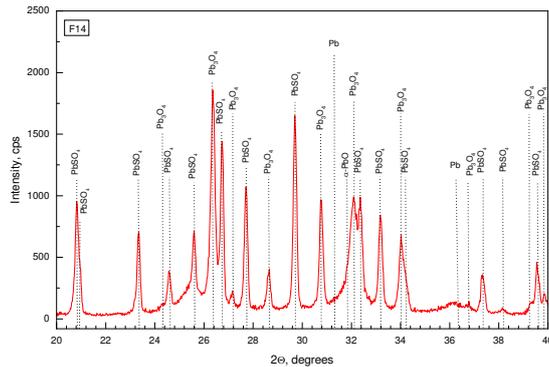
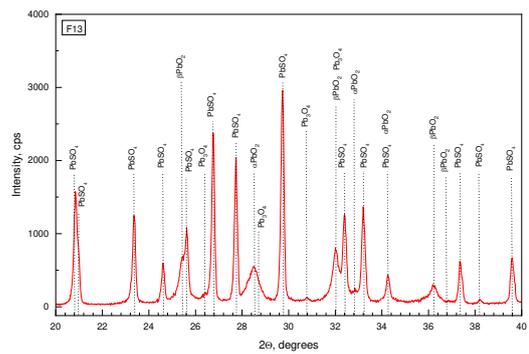
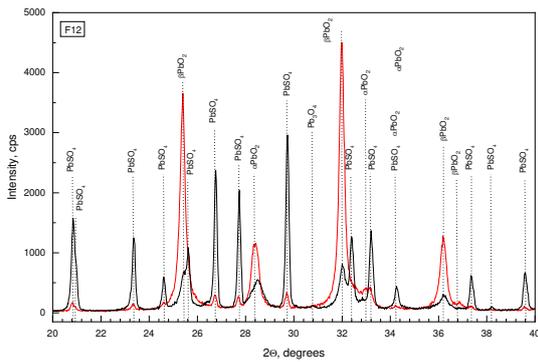
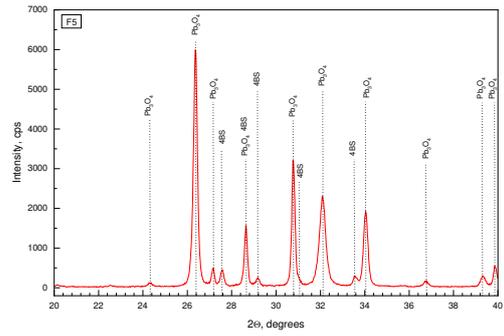
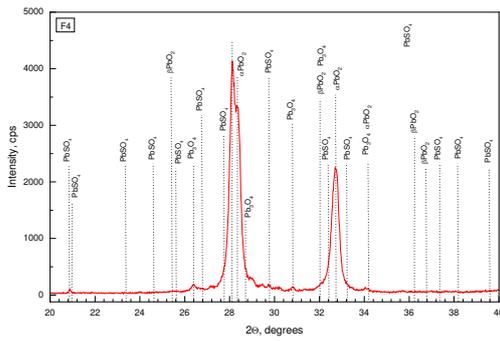
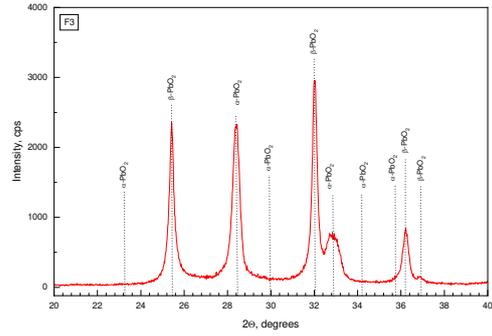
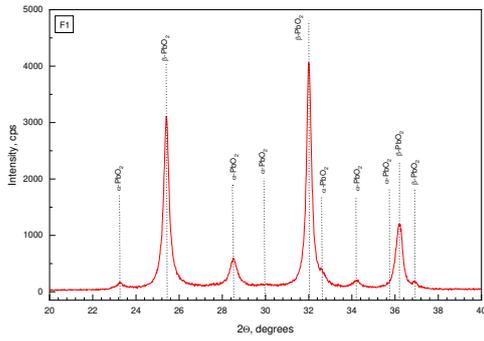


Partie : Annexes

Annexe V : Spectres originaux de la diffraction des Rayons X (DRX).

Annexe V

Spectres originaux de la diffraction des Rayons X (DRX).



Electrochemical Performance Analysis of Lead Dioxide Prepared from Intermediate Oxides

L. Rahmani, R. Fitas, A. Zegadi & L. Zerroual

Arabian Journal for Science and Engineering

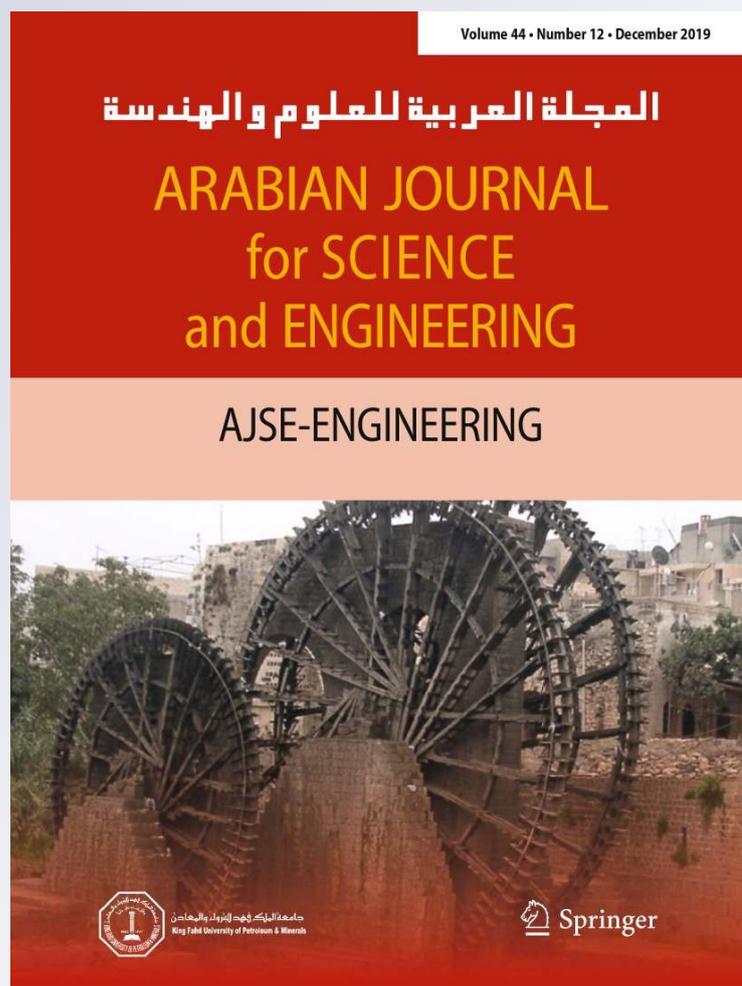
ISSN 2193-567X

Volume 44

Number 12

Arab J Sci Eng (2019) 44:9905-9910

DOI 10.1007/s13369-019-03950-3



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by King Fahd University of Petroleum & Minerals. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Electrochemical Performance Analysis of Lead Dioxide Prepared from Intermediate Oxides

L. Rahmani¹ · R. Fitas¹ · A. Zegadi¹ · L. Zerroual²Received: 2 May 2018 / Accepted: 23 May 2019 / Published online: 28 May 2019
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2019

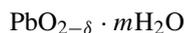
Abstract

Intermediate oxides are synthesized by heating fresh lead dioxide obtained from commercial positive plates of lead-acid batteries. These oxides are soaked in sulfuric acid with 1.28 s g under stirring for 1 h. The obtained powders are analyzed using X-ray diffraction and chemical analysis. The samples are discharged with a cathodic current of 1 mA in sulfuric acid with 1.28 s g, and the capacity is determined. It is found that lead dioxide obtained from PbO_{1.55} is more active than the fresh sample. It shows an increase in capacity of 17%. This is due to the increase in the quantity of structural water as given by the chemical and thermal analyses.

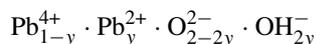
Keywords Intermediate oxides · Lead dioxide · Thermal analysis · Structural water · Capacity

1 Introduction

Lead-acid batteries continue to be the most used in storage systems and dominate the global world market. Public awareness as far as the environment is concerned led to many research efforts being deployed in recycling and improving the performance of these batteries [1–3]. The cycle life of lead-acid battery depends on the nature and quantity of hydrogen species. In general, electrochemically prepared lead dioxide is non-stoichiometric, whereas chemically prepared β -PbO₂ is nearly stoichiometric [4, 5]. The electrochemical activity of PbO₂ is directly related to the existence of protonated species in the gel zones. This characteristic has led several authors to propose different formalisms for this compound. Initially, several authors [6, 7] wrote the compound in the form:



where δ means oxygen deficiency and m denotes the quantity of water. Rüetschi [8, 9] proposed a new model of lead gap, considering that all the water is in the form OH⁻ associated with gaps Pb⁴⁺ or Pb²⁺ ions; based on this model, they attribute to PbO₂ by the following chemical formula:



They denote by y , the fraction of Pb⁴⁺ and Pb²⁺ substituted by OH⁻ ions. The origin of the electrochemical activity was essentially linked to the presence of H species. Nuclear magnetic resonance (NMR) [10, 11] as well as inelastic [12, 13] and quasi-elastic neutron scattering (NQES) studies [14, 15] have shown the existence of at least two configurations for the proton in electrochemically active PbO₂ and only one configuration for the inactive, chemically prepared PbO₂. Hydrogen-combined species were identified in PbO₂ as H₂O and OH⁻ groups.

Pavlov [16] showed that lead dioxide active mass is a gel-crystal system with proton and electron conductivity. Using XPS technique, the author [17] found that more than 30% of the surface layer of PbO₂ is hydrated. In our previous works [18–22], we found that the electrochemical activity of PbO₂ is dependent on the surface and structural water.

The aim of this study is to compare the electrochemical performance of PbO₂ recovered from intermediate oxides PbO_{*x*} (1.33 < *x* < 1.55) in contact with sulfuric acid solution. These oxides are unstable and react spontaneously with

✉ A. Zegadi
ameur_zegadi@yahoo.fr

¹ Laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

² Laboratoire Energétique et Electrochimie des solides, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria



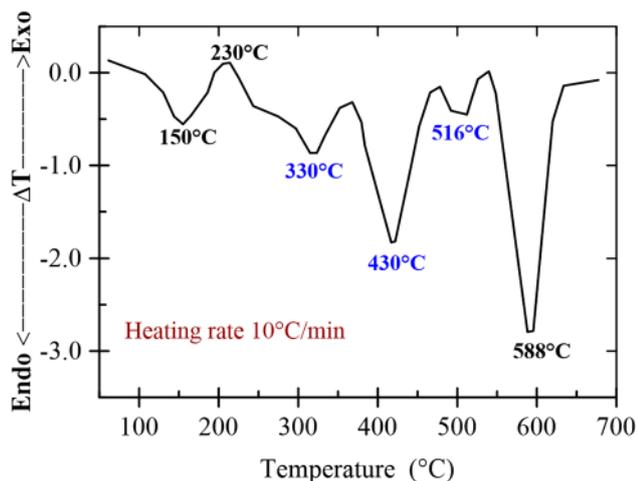


Fig. 1 DTA plot of fresh PbO_2

H_2SO_4 solution giving PbO_2 . The new PAMs (positive active materials) were characterized by XRD technique, chemical and thermal analyses. Galvanostatic discharge technique was used to determine the capacity of the different PAMs.

2 Experimental Details

2.1 Samples Preparation

Fresh PbO_2 was taken from commercial positive plates of lead-acid batteries. Intermediate oxides $\text{PbO}_{1.55}$ (sample B), $\text{PbO}_{1.44}$ (sample C) and $\text{PbO}_{1.33}$ (sample D) were prepared, respectively, by heating fresh samples of PbO_2 during 8 h at 330, 430 and 516 °C (these temperature values were chosen in relation to the differential thermal analysis (DTA) curve shown in Fig. 1). Each sample of these intermediate oxides was mixed with sulfuric acid with 1.28 g under stirring for 1 h. PbO_2 powders recovered from the reaction of the intermediate oxides with sulfuric acid were washed with boiling saturated ammonium acetate solution, filtered and washed with distilled water and then dried overnight at 105 °C. These samples are, respectively, named as A (fresh PbO_2), B₁ (sample synthesized from $\text{PbO}_{1.55}$), C₁ (sample synthesized from $\text{PbO}_{1.44}$) and D₁ (sample synthesized from $\text{PbO}_{1.33}$).

2.2 XRD Analysis

The positive active materials were characterized by XRD analysis using an APD-15 Philips 2134 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($k = 1.54178$ 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.

2.3 Thermal and Chemical Analyses

Thermogravimetric analysis (TGA) tests were performed using instruments supplied by Metler Toledo: TGA/SDTA 851e. All measurements were taken in a nitrogen atmosphere at a gas flow rate of $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ for TGA at a constant heating rate of 10 °C/min.

Pb^{4+} contents were determined for the different samples by iodometric titration using a 645 Multi-Dosimat Metrohm titrimer. The total Pb ($\text{Pb}^{4+} + \text{Pb}^{2+}$) and the water content were determined by thermogravimetry.

2.4 Galvanostatic Discharge

Electrochemical tests were performed in a conventional three-electrode cell. PbO_2 served as working electrode, and the counter electrode is a large platinum foil. The potential was measured against a $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ /saturated reference K_2SO_4 electrode. The electrolyte is a solution of sulfuric acid with 1.28 g. The powders were discharged under a cathodic current of 1 mA. The potential versus capacity curves were plotted.

2.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy

The impedance measurement was taken by immersing each sample 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. The charge transfer resistance value (R_{ct}) was determined from the interception of the circle (low frequency) of the complex impedance diagram with the real axis.

3 Results and Discussion

3.1 XRD Analysis

Figure 2 presents the XRD patterns of fresh PbO_2 (sample A) and the intermediate oxides (samples B, C and D). Fresh lead dioxide is indexed as $\beta\text{-PbO}_2$ with a certain amount of α -phase. In addition, we note on one hand that $\text{PbO}_{1.55}$ (sample B) conserves almost the same structure as that of the fresh

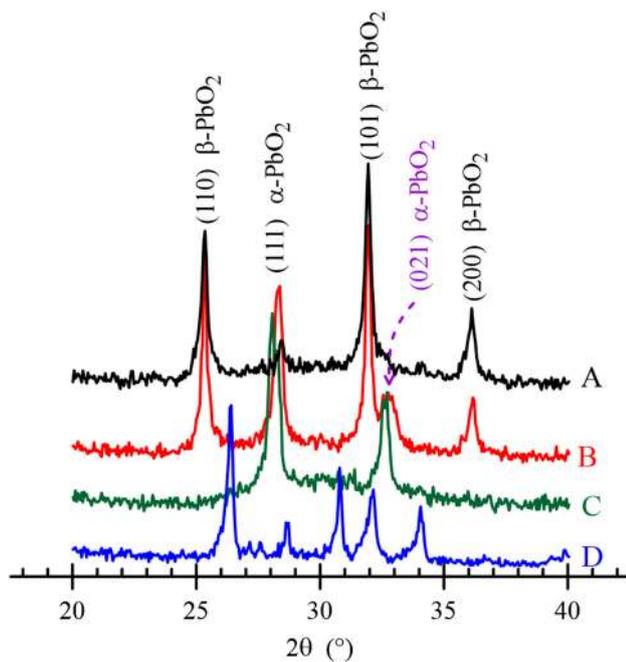


Fig. 2 XRD patterns of fresh PbO_2 and the intermediate oxides

PbO_2 and exhibits a pattern similar to that of $\beta\text{-PbO}_2$ with an increase in the content of $\alpha\text{-PbO}_2$. On the other hand, the intermediate oxides, namely $\text{PbO}_{1.44}$ (sample C) and $\text{PbO}_{1.33}$ commonly known as Pb_3O_4 (sample D), respectively, present patterns totally different from that of fresh PbO_2 . New phases with crystallographic structures completely different from that of $\beta\text{-PbO}_2$ are detected. This means that the heating temperature is important in the process of preparation of intermediate oxides.

Figure 3 presents the XRD patterns of the PbO_2 powders synthesized from the reaction of the intermediate oxides with sulfuric acid compared to that of fresh lead dioxide. We can deduce that sample B_1 (PbO_2 prepared from $\text{PbO}_{1.55}$) exhibits a pattern similar to that of fresh PbO_2 . We detect the peaks of both α and $\beta\text{-PbO}_2$; in addition, a new peak is observed at $2\theta = 26.8^\circ$ which is probably due to the presence of PbSO_4 crystals. In fact, PbO particles present in the intermediate oxides and in the presence of H_2SO_4 undergo a chemical reaction giving PbSO_4 .

The average crystallite size for samples A and B_1 was calculated from the full width at the half maximum (FWHM) of [110] diffraction line using Scherrer equation. Sample B_1 yields a crystallite size (14.85 nm) smaller than that of sample A (22.30 nm). Consequently, sample B_1 is more amorphous than the fresh PbO_2 .

The other samples, respectively, C_1 (sample prepared from $\text{PbO}_{1.44}$) and D_1 (sample prepared from $\text{PbO}_{1.33}$), show patterns completely different from the reference sample. They exhibit semicrystalline phases. This may be explained by the fact that these oxides were prepared, respectively, from sam-

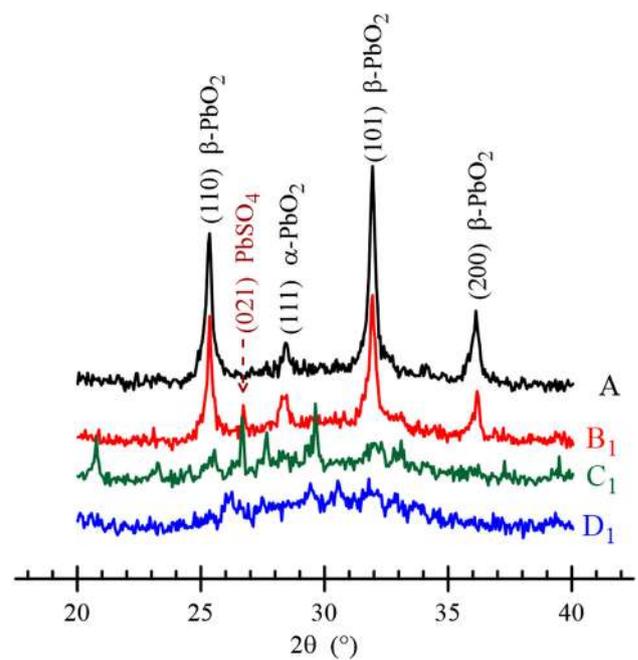


Fig. 3 XRD patterns of the PbO_2 powders synthesized from the reaction of the intermediate oxides with sulfuric acid as compared to that of fresh lead dioxide

ples C and D (samples synthesized from fresh PbO_2 at high temperatures). These had already lost a certain amount of their oxygen in addition of structural water, and obviously, it is difficult to recover it from the aqueous solution when treated with H_2SO_4 . We should point out that sample D_1 is more amorphous than sample C_1 .

3.2 Thermal and Chemical Analyses

The thermal analysis of samples A and B_1 is illustrated in Fig. 4. From this figure, we can see that sample B_1 shows a weight loss more important than that of sample A.

The amounts of physisorbed and chemisorbed water deduced from Fig. 4 for both samples are summarized in Table 1. The data show that sample B_1 is more hydrated and amorphous than the reference sample. This is confirmed by the chemical analysis data summarized in Tables 1 and 2. It is worth mentioning that the results of Table 1 were obtained, respectively, from the ratios between the weight losses at 150 and 230°C and the total mass of the sample. In addition, the structural water content was obtained from the weight losses between 170 and 270°C and was calculated from the ratios between the weight losses and the total mass of the sample. Meanwhile, from the data of Table 2, Pb^{4+} (PbO_2) content was determined by iodometric titration using the 645 Multi-Dosimat Metrohm titrimeter, while the total Pb ($\text{Pb}^{4+} + \text{Pb}^{2+}$) and the water content were determined by thermogravimetry.

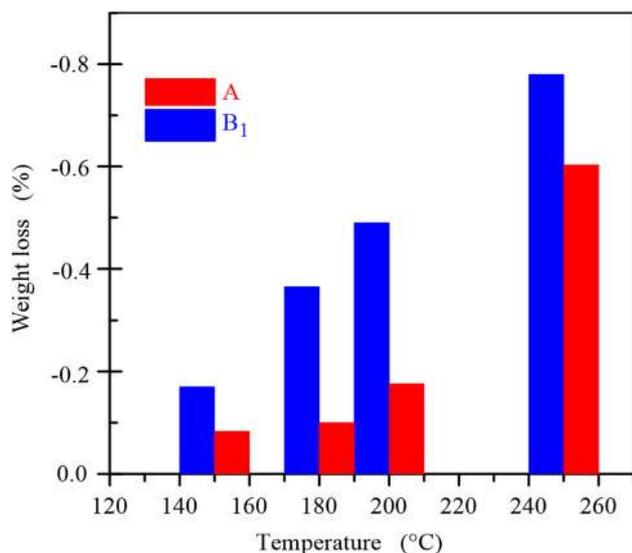


Fig. 4 Weight losses of samples A and B₁

Table 1 Water contents of samples A and B₁

Sample	Surface water (%)	Structural water (%)
A	0.079	0.363
B ₁	0.169	0.584

3.3 Galvanostatic Discharge

Figure 5 presents the potential versus capacity of samples A and B₁, respectively. The results show that PbO₂ recovered from PbO_{1.55} is more active and shows an increase in the capacity by almost 17%. This can be related to the increase in water content previously shown by the chemical and thermal analyses.

Figure 6 presents the potential versus capacity of samples C₁ and D₁, respectively. From this figure, we can deduce that both samples are not stable in sulfuric acid and give an open-circuit potential lower than that of sample B₁ with a lower capacity which explains their poor activity.

3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Typical Nyquist diagrams were obtained at open-circuit potential (OCP) for the different samples. The experimental plots and their corresponding equivalent electrical circuits

Table 2 Chemical composition of samples A and B₁

Sample	PbO ₂ (%)	Pb ⁴⁺ (mole)	Pb ²⁺ (mole)	H ₂ O (mole)	OH ⁻ (mole)
A	72.76	0.840	0.139	0.046	0.065
B ₁	72.48	0.836	0.150	0.092	0.085

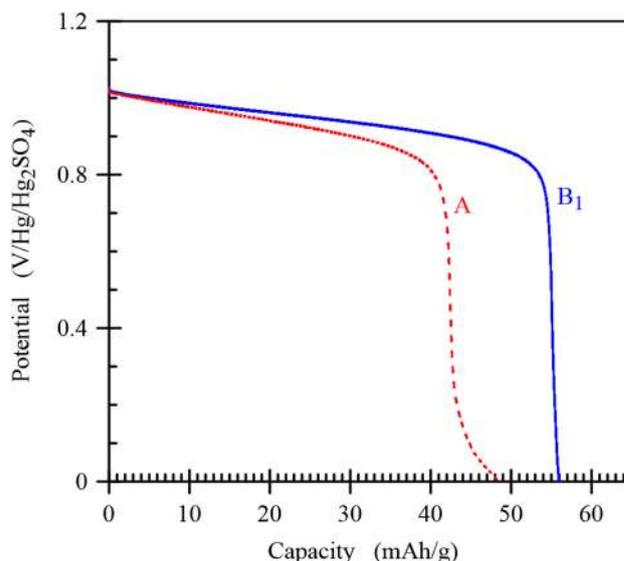


Fig. 5 Potential versus capacity curves of samples A and B₁

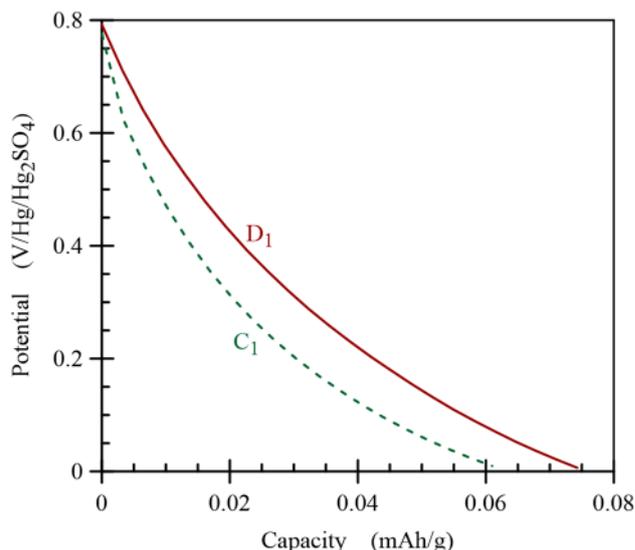


Fig. 6 Potential versus capacity curves of samples C₁ and D₁

are represented in Fig. 7a–d. The EIS data of the different electrodes tested fit the circuit equivalent $R_s (R_{ct}, Z_w, Q)$, where R_s is the solution resistance, R_{ct} is the charge transfer resistance of the PbO₂ electrode, Z_w is Warburg impedance and Q is the constant phase element (CPE) for samples A and D₁ (see Fig. 7a, d). The corresponding simulated data are summarized in Table 3.

It is clearly seen that sample B₁ presents the lowest value of the charge transfer resistance. As demonstrated previously, this sample is the most hydrated one and obviously more active than the other samples. As a matter of fact, according to Fig. 3, D₁ seems to be amorphous compared to samples A and B₁ as it presents small peaks. In fact, it is completely

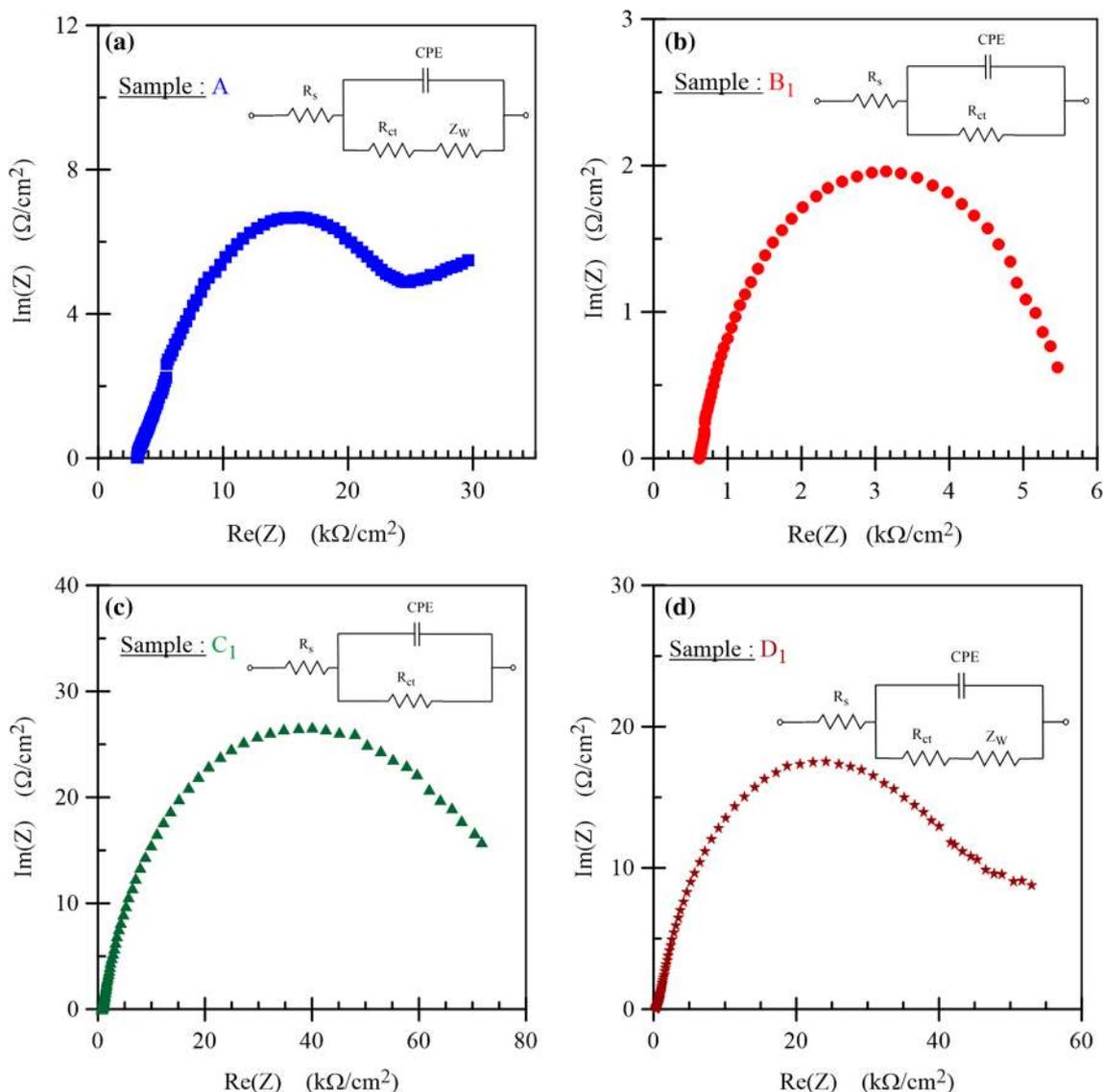


Fig. 7 Nyquist plots of: **a** sample A, **b** sample B₁, **c** sample C₁, **d** sample D₁

Table 3 Charge transfer resistance values

Sample	R_{ct} ($k\Omega\text{ cm}^{-2}$)	Q ($\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ s}^n$)	n
A	18.92	0.032141	0.72
B ₁	6.25	0.082073	0.82
C ₁	102.63	–	–
D ₁	69.60	–	–

crystalline since it does not contain structural water as it is prepared from sample D which is synthesized by heating fresh lead dioxide at 516 °C. Obviously, sample D₁ presents a structure completely different from that of lead dioxide and does not recover water when it is treated with sulfuric acid. Consequently, it is less active than sample B₁.

4 Conclusion

The preparation of intermediate oxides PbO_x ($1.33 < x < 1.55$) is possible and depends mainly on the temperature of heating. At low temperatures ($T < 330\text{ °C}$), one can prepare $PbO_{1.55}$ phase which exhibits a similar crystallographic structure to that of fresh PbO_2 . At high temperatures ($T > 430\text{ °C}$), $PbO_{1.44}$ and $PbO_{1.33}$ are prepared, respectively. These two phases present an XRD patterns completely different from that of the reference sample.

The recovery of lead dioxide from intermediate oxides is possible. PbO_2 synthesized from $PbO_{1.55}$ in contact with sulfuric acid gives an XRD pattern similar to that of fresh PbO_2 . The hydration of $PbO_{1.55}$ which is non-stoichiometric leads to a lead dioxide that contains more structural water. In

addition, it gives an increase by 17% in the capacity when discharged in sulfuric acid solution. This method could be used for the reuse of lead dioxide collected from used batteries.

References

- Hao, H.; Chen, K.; Liu, H.; Wang, H.; Liu, J.; Yang, K.; Yan, H.: A review of the positive electrode additives in Lead-Acid Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **13**, 2329–2340 (2018)
- Chahmana, N.; Matrakova, M.; Zerroual, L.: Physicochemical and electrochemical study of lead acid battery positive active mass (PAM) modified by the addition of bismuth. *Bulgarian Chem. Commun.* **48**, 285–289 (2016)
- Karami, H.; Karimi, M.A.; Haghdar, S.: Synthesis of uniform nanostructured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3054–3065 (2008)
- Bagshaw, N.E.; Clarke, R.L.; Halliwell, B.: The preparation of lead dioxide for X-ray diffraction studies. *J. Appl. Chem.* **16**, 180–184 (1966)
- Duisman, J.A.; Giaugue, W.F.: Thermodynamics of the lead storage cell. The heat capacity and entropy of lead dioxide from 15 to 318 K. *J. Phys. Chem.* **72**, 562–573 (1968)
- Pohl, J.P.; Rickert, H.: Elektrochemische Untersuchungen zur Permeation und Löslichkeit von Wasserstoff in Bleidioxid. *Z. Phys. Chem.* **112**, 117–124 (1978)
- Pohl, J.P.; Shendler, W.: The electronic conductivity of compact dioxide samples with various stoichiometric compositions. *J. Power Sources* **6**, 245–250 (1981)
- Rüetschi, P.; Giovanoli, R.: On the presence of OH⁻ ions, Pb²⁺ ions and cation vacancies in PbO₂. *Power Sources* **13**, 81–97 (1991)
- Rüetschi, P.: Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO₂ Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1347–1351 (1992)
- Caulder, S.M.; Murday, J.S.; Simon, A.C.: The hydrogen-loss concept of battery failure: the PbO₂ electrode. *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1515–1516 (1973)
- Hill, R.J.; Jessel, A.M.: The electrochemical Activity of PbO₂: a nuclear magnetic resonance study of hydrogen in battery and chemically prepared material. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1326–1330 (1987)
- Samoro, A.; D'Amonio, P.; Caulder, S.M.: A neutron powder diffraction study of α - and β -PbO₂ in the positive electrode material of lead-acid batteries. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1451–1459 (1983)
- Moseley, P.T.; Hutchison, J.L.; Wright, C.J.; Bourke, M.A.M.; Hill, R.I.; Rainey, V.S.: Inelastic neutron scattering and transmission electron microscope studies of lead dioxide. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 829–834 (1983)
- Boher, P.; Garnier, P.; Gavarri, J.R.: Mise en évidence et localisation des protons dans les bioxydes de plomb PbO₂ α et β chimiques et électrochimiques. *J. Solid State Chem.* **52**, 146–155 (1984)
- Gavarri, J.R.; Garnier, P.; Boher, P.; Dianoux, A.J.; Chedeville, G.; Jacq, B.: Proton motions in battery lead dioxides. *J. Solid State Chem.* **75**, 251–262 (1988)
- Pavlov, D.: The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel-crystal system with proton and electron conductivity. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3075–3080 (1992)
- Pavlov, D.; Balkanov, I.; Halachev, T.; Rachev, P.: 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**, 3189–3197 (1989)
- Fitas, R.; Zerroual, L.; Chelali, N.; Djellouli, B.: Heat treatment of α - and β -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss. *J. Power Sources* **58**, 225–229 (1996)
- Fitas, R.; Zerroual, L.; Chelali, N.; Djellouli, B.: Role of hydration water in the reduction process of PbO₂ in lead/acid cells. *J. Power Sources* **64**, 57–60 (1997)
- Fitas, R.; Zerroual, L.; Chelali, N.; Djellouli, B.: Thermal degradation of α - and β -PbO₂ and its relationship to capacity loss. *J. Power Sources* **85**, 56–58 (2000)
- Fitas, R.; Chelali, N.; Zerroual, L.; Djellouli, B.: Mechanism of the reduction of α - and β -PbO₂ electrodes using an all-solid-state system. *Solid State Ion.* **127**, 49–54 (2000)
- Zerroual, L.; Fitas, R.; Djellouli, B.; Chelali, N.: 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**, 837–840 (2006)



Investigation of Proton Diffusion Coefficient for PbO₂ Prepared from Intermediate Oxides

L. Rahmani^a, R. Fitas^a, A. Messai^b, * and A. I. Ayesh^c, **

^aLaboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 19000 Algeria

^bLaboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux Avancés (ISMA), Institut des Sciences et Technologie, Abbès Laghrour University, Khenchela, 40000 Algeria

^cDepartment of Mathematics, Statistics and Physics, Qatar University, Doha, Qatar

*e-mail: Messamel1@gmail.com

**e-mail: ayesh@qu.edu.qa

Received March 29, 2018; revised July 28, 2018; accepted August 27, 2018

Abstract—Lead dioxide was extracted from used batteries, and used to synthesize the following intermediate oxides by heating at different temperatures: Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄. Each of the prepared intermediate oxide was subject to sulfuric acid with 1.28 g·cm⁻³. X-ray diffraction (XRD) results showed that the sample prepared from Pb₁₂O₁₉ only had a pattern similar to that of the starting PbO₂ with α-PbO₂ and β-PbO₂ phases. The measurements of H⁺ proton diffusion coefficient (D_{H+}) of the different samples showed that the sample prepared from Pb₁₂O₁₉ had better electrochemical performances than the starting PbO₂. This kinetics reflects the proton insertion mechanism in PbO₂, i.e. the sample prepared from Pb₁₂O₁₉ has a large amount of structural water in OH⁻ hydroxyl form. This amount contributes more in the PbO₂ reduction mechanism. In addition, the D_{H+} value of the sample prepared from Pb₁₂O₁₉ is significantly higher than that of starting PbO₂, which confirms this hypothesis. X-ray diffraction analysis, thermogravimetric and differential thermogravimetry analysis, and cyclic voltammetry reduction at different scanning rates were used to investigate the samples. This work contributes to environment preservation by recycling of used lead dioxide and reduction of the hazard of its disposal on water.

Keywords: lead-acid batteries, sulfuric acid, α-PbO₂ and β-PbO₂, intermediate lead oxides, lead dioxide, thermal analysis, structural water

DOI: 10.1134/S1023193519070103

INTRODUCTION

Lead dioxide (PbO₂) is a key element of the positive plates of the lead-acid batteries. The texture and structure of lead dioxide have great influence on the electrochemical and electrical performance of the battery. Herein, two phases of PbO₂ are present on the positive plate of a battery: α-PbO₂ which crystallizes in an orthorhombic structure, and β-PbO₂ which crystallizes in a tetragonal structure. In addition, the α and β phases of PbO₂ do not correspond to the stoichiometric chemical formula (PbO₂) [1, 2]. Therefore, the presence of either of these varieties of dioxides in different proportions influence the electrochemical behavior of a positive plate. The proper functioning of lead accumulator is linked to the ratio α-PbO₂ to β-PbO₂ existing on the plate.

Numerous authors have studied the crystallographic structures of α-PbO₂ and β-PbO₂ by both X-ray diffraction (XRD) [3–5], and by neutron dif-

fraction [6, 7]. Different studies [8–10] showed the existence of protonated species within the PbO₂ lattice, but they were unable to locate them on structural positions. In our previous work [1, 2, 11–13], we found that the electrochemical activity of PbO₂, which constitutes the active mass of the positive plate, depends on the surface of structural water. Therefore, the shelf life of a lead-acid battery depends on the nature and quantity of these hydrogen species. The active mass is a gel-crystal system (hydrogen species) that conducts electricity by electrons and protons in hydrated areas of the gel zone [14–17]. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique, Pavlov [14, 18] found that greater than 30% of the surface for PbO₂ is hydrated.

Lead dioxides can be prepared in the lab either by a chemical route, or by electrochemical route. It is known that PbO₂ prepared by chemical route is inactive, while that prepared by electrochemical process is very active [11, 19–22]. The electrochemical activity

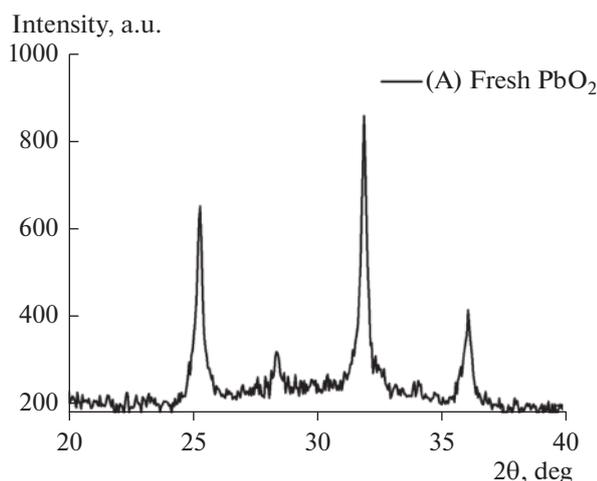


Fig. 1. XRD patterns of fresh PbO_2 retrieved from a used battery (sample A).

of PbO_2 is directly related to the existence of protonated species in the gel zones. This characteristic has led many authors to propose different formalisms. For example, a model was proposed by J.P. Pohl et al. [19, 23] suggested the composition of $\text{PbO}_{2-\delta} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, where δ denotes oxygen deficiency, and m denotes the quantity of water. Rüttschi [24, 25] proposed another model of lead gap, considering that all water is in the form of OH^- associated with gaps of Pb^{4+} or Pb^{2+} ions. Based on this model, they attributed the following chemical formula to PbO_2 : $\text{Pb}_{1-y}^{4+}\text{Pb}_y^{2+}\text{O}_{2-2y}\text{OH}_{2y}^-$. Here, y denotes the fraction of Pb^{2+} substituted by OH^- ions.

The source of the electrochemical activity was mainly connected to the existence of hydrogen species. Several authors [26, 27] showed by nuclear magnetic resonance (NMR), as well as by inelastic [28, 29] and quasi-elastic scattering of neutron (NQES) studies [30, 31] the existence of two configurations, at least, for the protons in the electrochemically active PbO_2 , and a single configuration of chemically prepared inactive PbO_2 . Here, hydrogen-combined compounds were recognized in PbO_2 as H_2O and OH^- groups.

The aim of this study is to compare the values of diffusion coefficient of proton (D_{H^+}) in PbO_2 recovered from intermediate oxides PbO_x ($1.33 < x < 2$) after exposure to sulfuric acid solution. The new oxides result in spontaneous chemical reactions led to the formation of new phases of PbO_2 , thus, showing the instability of these oxides in sulfuric acid. The new positive active masses (PAMs) were characterized by XRD technique, and thermal analyses. In addition, a voltamperometry technique was utilized to determine the H^+ diffusion coefficient of the proton in PbO_2 .

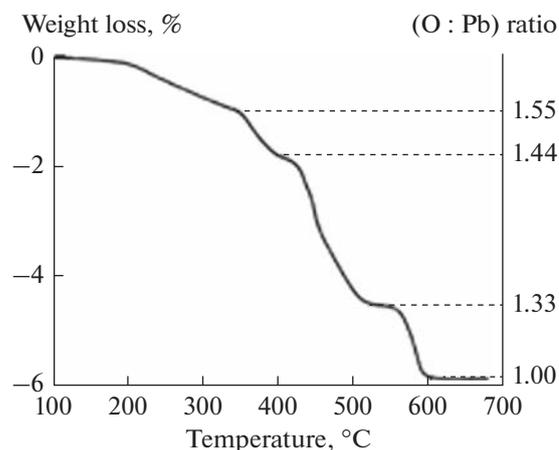


Fig. 2. Thermogravimetric curve of fresh PbO_2 (sample A).

EXPERIMENTAL

Sample Preparation

Fresh PbO_2 was taken from industrial positive plates of used lead-acid batteries. PbO_2 was then washed with water and then dried at 105°C for 24 h. Extracted PbO_2 powder, was hot washed with saturated solution of ammonium acetate optionally to eliminate lead sulfates untrained, then dried in open air overnight. This sample was named as sample A. The material was crushed and sieved using a sieve of 50 microns. The sample was identified by XRD analysis as shown in Fig. 1. The XRD measurements were performed using the Debye–Scherrer method [32]. We note that the experimental peaks obtained for the sample are indexed perfectly with the American metals testing system (ASTM) cards nos. 11-549 and 25-447 of $\alpha\text{-PbO}_2$ and $\beta\text{-PbO}_2$, respectively, indicating that the prepared sample is pure.

The sample was tested by thermal gravimetric analysis (TGA), and followed by differential thermal analysis (DTA) using thermal balance analyzers type (SETARAM model RT 3000 and PRT 540). Assays were performed at temperatures ranging from ambient to 700°C with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Examination of TGA curves in Fig. 2 shows three distinct temperature zones. The first zone between 20 and 230°C , corresponds to a decrease in weight from water. The second zone is between 230 and 450°C , a sharper decrease in weight corresponds to oxygen loss that give rise to the appearance of successive intermediate oxides. This explains the decrease of oxygen ratio to lead depending on the heating temperature. The O : Pb ratios are shown on the minor y-axis of the figure. The third zone is assigned to the decomposition of oxides result in the appearance of Pb_3O_4 at around 480°C . Between the first and the second transitions, the

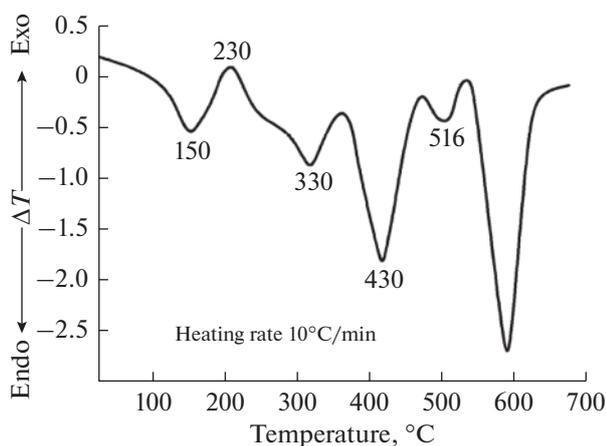


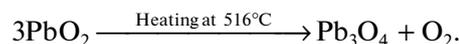
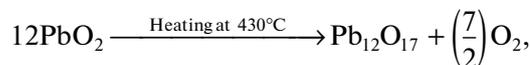
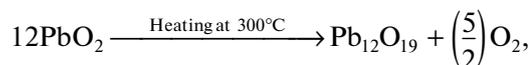
Fig. 3. DTA curve of fresh PbO₂ (sample A). The temperatures quoted in red font are the transition temperatures of the intermediate oxides.

formation of intermediate oxides PbO_x ($1.33 \leq x \leq 2$) occurs.

The DTA curve in Fig. 3 shows several endothermic and exothermic peaks: (i) a broad endothermic peak and flattened linked from surface water, (ii) an exothermic peak from water structure (this peak is preceded by a slight shoulder); and (iii) three peaks of endothermic transition in the temperature range between 300 and 550°C correspond to the formation of Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄. The transition temperatures match well with the TGA results in Fig. 2.

Fresh PbO₂ (sample A) was taken from commercial positive plates of used lead acid batteries. Intermediate

oxides were prepared by heating fresh samples of PbO₂ up to 8 h at 330, 430, and 516°C (these temperatures were taken from the DTA curve of Fig. 3) to produce Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄ oxides, respectively, according to the following equations:



The phase composition of the different samples was determined by XRD analysis as revealed in Fig. 4a. Figure also demonstrates that heating the sample up to 230°C causes loss of water with maintaining the initial structure and reduces line intensities. The compositions of the various samples are summarized in Table 1. The table reveals that heating to 8 h is needed for complete transformation into Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄ oxides.

The intermediate oxides were mixed with under stirring for 1 h. PbO₂ powders recovered from the reaction of the intermediate oxides with sulfuric acid with 1.28 g cm⁻³ were rinsed with a solution of boiling saturated ammonium acetate to remove any PbSO₄, filtered, washed with distilled water, and then dried overnight at 105°C. These samples were named as: (A) for fresh PbO₂; while (B), (C), and (D) belong to the samples result from the reaction with sulfuric acid of Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄, respectively. The reactions with sulfuric acid are described below, and the samples were identified by XRD as shown in Fig. 4b.

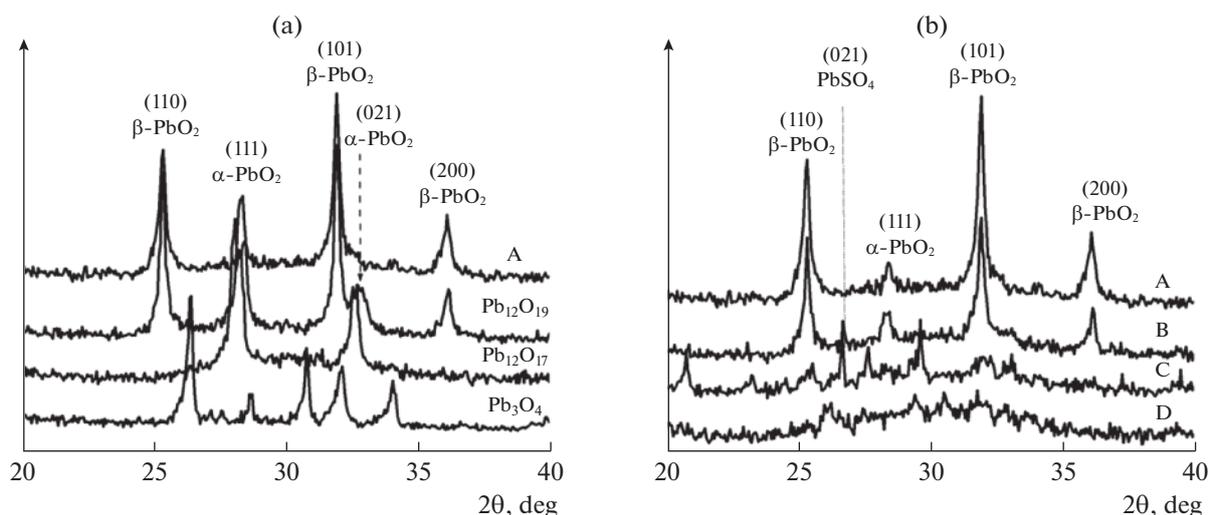
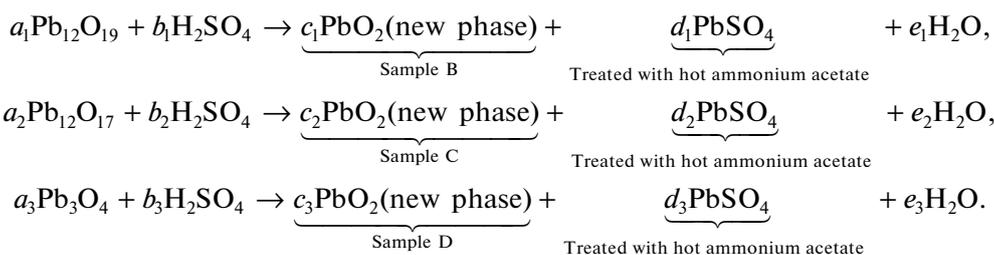


Fig. 4. (a) XRD patterns of fresh PbO₂ (sample A) and its intermediate oxides (Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄). (b) XRD patterns of fresh PbO₂, (sample A) and the samples synthesized from intermediate oxides after reaction with sulfuric acid (B, C, and D).

Table 1. The compositions of the various lead oxides result from heating PbO₂ at different temperatures for different periods

T, °C	Heating time		
	4 hours	6 hours	8 hours
330	55.14% Pb ₁₂ O ₁₉ ; 44.86% α-PbO ₂	74.2% Pb ₁₂ O ₁₉ ; 25.8% α-PbO ₂	99.11% Pb ₁₂ O ₁₉ ; 0.89% α-PbO ₂
430	64.66% Pb ₁₂ O ₁₇ ; 35.34% Pb ₃ O ₄	80% Pb ₁₂ O ₁₇ ; 20% Pb ₃ O ₄	100% Pb ₁₂ O ₁₇
516	71.88% Pb ₃ O ₄ ; 28.12% PbO	94.92% Pb ₃ O ₄ ; 5.08% PbO	100% Pb ₃ O ₄



Electrochemical Investigations

Electrochemical tests were applied in a conventional three-electrode cell. PbO₂ served as the working electrode, while the counter electrode is a large sheet of platinum foil. The potential was measured against an Hg/Hg₂SO₄ calomel electrode. The electrolyte was a solution of sulfuric acid with 1.28 g cm⁻³. To assess the diffusion coefficient value of proton within PbO₂ groups resulting from the intermediate oxides, reduction voltamperometric technique was used at various scanning rates. Potentiodynamic scanning cycles were ranged between 500 and 1400 mV reference to the Hg/Hg₂SO₄ calomel electrode at various scanning rates (5, 25, 50, and 100 mV/s).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4a presents the XRD patterns of fresh PbO₂ (sample A) and its intermediate oxides produced by heating (Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄). Fresh lead dioxide is indexed as β-PbO₂ with a percentage of α-phase. In addition, we note on one hand that Pb₁₂O₁₉ conserves almost the same structure as that of the fresh PbO₂ and exhibits a pattern similar to that of β-PbO₂ with an increase in the content of α-PbO₂. On the other hand, the intermediate oxides namely Pb₁₂O₁₇ and Pb₃O₄ respectively present patterns that are totally different from that of the fresh PbO₂. This means that the heating temperature is important in the process of preparation of intermediate oxides. In light of the above findings, we propose the following mech-

anism of thermal degradation of the PbO₂ mass following equation:

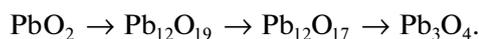


Figure 4b presents the XRD patterns of the PbO₂ powders synthesized from the reaction of the intermediate oxides with sulfuric acid compared to that of fresh lead dioxide. We can deduce that sample B (PbO₂ prepared from Pb₁₂O₁₉) exhibits a pattern similar to that of sample A (fresh PbO₂). The figure reveals that sample B exhibits a pattern similar to that of sample A with the peaks of both α and β phases of PbO₂. In addition, a new peak is observed at 2θ = 26.8° which is probably due to the presence of PbSO₄ crystals. The average crystal size for samples A and B was determined from the full width at the half maximum (FWHM) for the [110] diffraction line using Scherrer's equation. Sample B yields a crystal size of 14.85 nm while sample A size is 22.30 nm. Consequently, sample B is more amorphous than the fresh PbO₂. The other samples (C and D) show patterns that are different from the reference sample. This can be explained by the fact that these oxides were prepared, respectively, from Pb₁₂O₁₇ and Pb₃O₄ that are synthesized from fresh PbO₂ at high temperature. These samples already lost a certain amount of their oxygen in addition to structural water which is difficult to recover it from the aqueous solution when treated with H₂SO₄.

Figure 5 represents the voltammograms related to the different samples for scanning rates ranging between 5 to 100 mV/s. The figures reveal that: (i) the

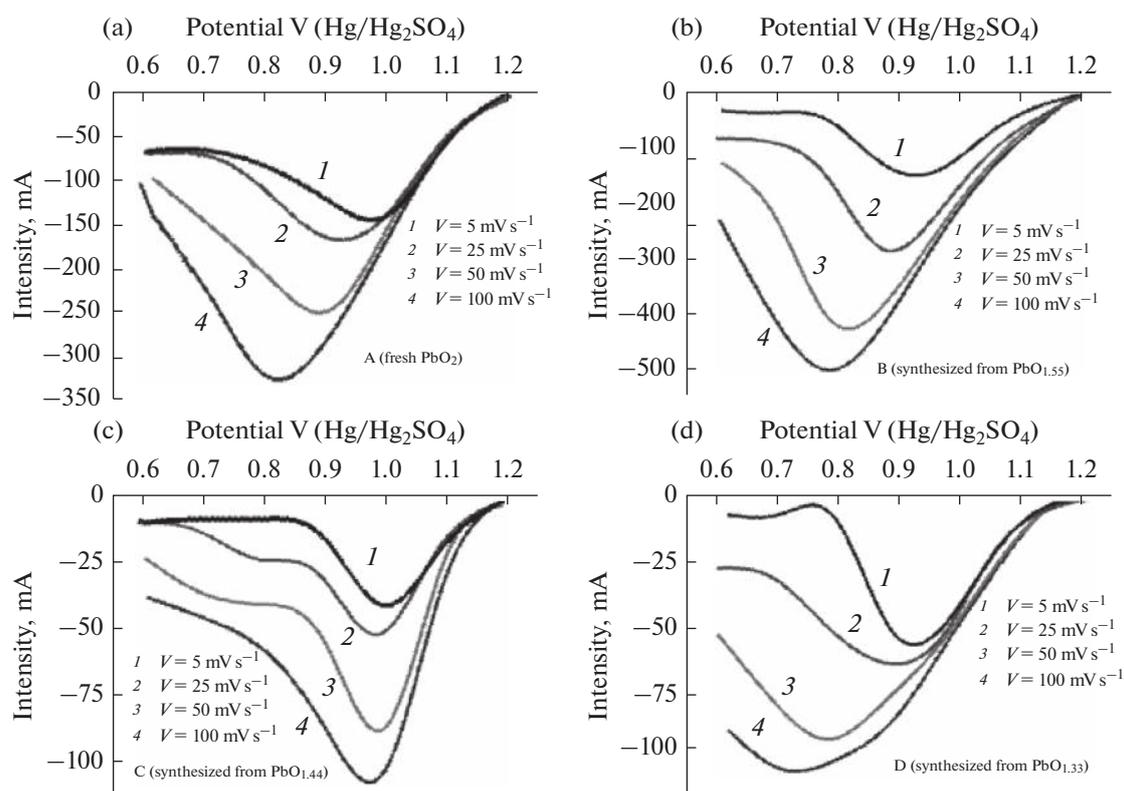


Fig. 5. (a) Voltammograms at various scanning rates for (a) A sample (fresh PbO₂), (b) B sample produced from produce Pb₁₂O₁₉ oxide, (c) C sample produce from Pb₁₂O₁₇ oxide, and (d) D sample produced from Pb₃O₄ oxide.

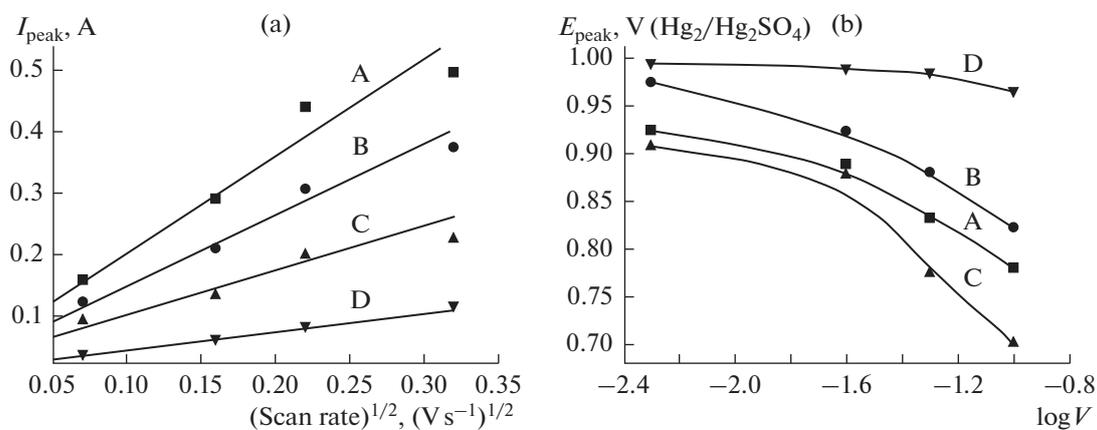


Fig. 6. (a) Dependence of I_{peak} on $V^{1/2}$ for samples A, B, C, and D. (b) Dependence of E_{peak} on $\log(V)$ for samples A, B, C, and D.

cathodic peak strength increases with the increasing scan rate, and (ii) cathodic peak potentials are shifted negatively towards less positive potential values.

Electronic Mechanisms

Investigation of the various voltamogram peaks drawn at various scan rates give information about the nature of the limiting step in an electrochemical pro-

cess. Here: (i) the variations of current intensity of the peak (I_{peak}) is with the square root of scan rate ($I_{\text{peak}} = f(V^{1/2})$), and (ii) the variations of tension peak (E_{peak}) is with the logarithm of the scan rate ($E_{\text{peak}} = f(\log(V))$).

Figure 6a presents the variation of I_{peak} with $V^{1/2}$ for the different samples. The dependence is a linear increase of I_{peak} with $V^{1/2}$. Variation of E_{peak} with $\log(V)$ for the different samples is presented in Fig. 6b. The

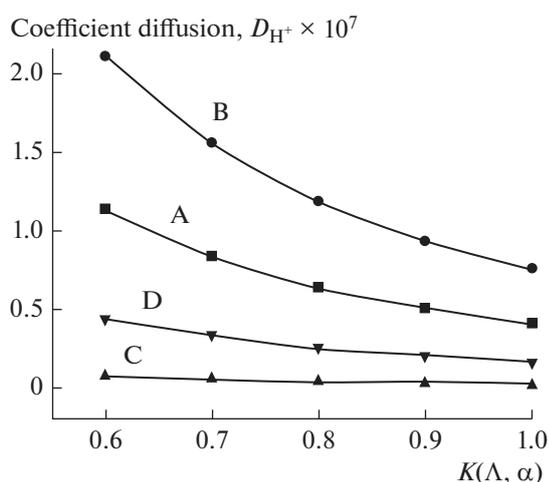


Fig. 7. Variation of the diffusion coefficient D_{H^+} as a function of the constant $K(\Lambda, \alpha)$ for samples A, B, C, and D.

figure shows that the curves are concave down. This process is in agreement with the case of an electrochemical semi-rapid or quasi-reversible process where $I_{\text{peak}} = f(V^{1/2})$ is linear, here, the peak current is a diffusion current [33].

Determination of Diffusion Coefficient

For a process controlled by diffusion, the general expression of peak current in case of a quasi-reversible system is given by the following equation [33]:

$$I_{\text{peak}} = \left[(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{H^+}^{1/2} C_{H^+} K(\Lambda, \alpha) \right] V^{1/2}. \quad (1)$$

Here, I_{peak} has a linear dependence on $V^{1/2}$ with a slope of $(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{H^+}^{1/2} C_{H^+} K(\Lambda, \alpha)$. Where n is the number of exchanged electrons, A is the electrode surface expressed in cm^2 , and C_{H^+} is H^+ ion concentration (mol/l). The constant $K(\Lambda, \alpha)$ depends mainly on a dimensional parameter Λ , and the cathodic charge transfer coefficient α . This constant was introduced by Matsuda and Ayabe [33], and its value varies from 0.6

Table 2. Equations of I_{peak} as a function of $V^{1/2}$ for the different samples (produced after exposure of the different intermediate oxides to sulfuric acid)

Sample	Equation	Slope, $A/(V s^{-1})^{1/2}$
A	$I_{\text{peak}} = 1.1547V^{1/2} + 0.0905$	1.15
B	$I_{\text{peak}} = 1.573V^{1/2} + 0.1211$	1.57
C	$I_{\text{peak}} = 0.280V^{1/2} + 0.0316$	0.28
D	$I_{\text{peak}} = 0.718V^{1/2} + 0.0635$	0.72

and 1.0. Table 2 summarizes the equations of I_{peak} lines with $V^{1/2}$ and the corresponding slope values.

Figure 7 reveals the dependence of diffusion coefficient of H^+ as a function of the constant $K(\Lambda, \alpha)$ for samples A, B, C, and D. Figure demonstrates: (i) the diffusion coefficient of H^+ value decreases when $K(\Lambda, \alpha)$ increases, particularly for samples A and B; (ii) the diffusion coefficient of H^+ value is almost independent of $K(\Lambda, \alpha)$ for sample C; and (iii) for the low values of $K(\Lambda, \alpha)$, a gap in D_{H^+} values is observed for samples A, B and C. This gap decreases gradually with increasing $K(\Lambda, \alpha)$ value. Table 3 demonstrates the values of the diffusion coefficient of H^+ as a function of the constant $K(\Lambda, \alpha)$. It should be noted here that the values estimated from Table 3 are similar to those found by Münzberg and Pohl [34] (they estimated the diffusion coefficient of H^+ of PbO_2 by an electrochemical method for different pH and Pb^{2+} concentrations, and the values were found to vary between 0.4 and $4.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). It should be noted that the values of D_{H^+} for both α - and β - PbO_2 were also reported as 9.6×10^{-10} and 2.2×10^{-9} , respectively, in reference [35], and 5×10^{-13} and $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively, in [35]. The table reveals that sample B exhibit the highest values of D_{H^+} compared with other samples regardless of the value of $K(\Lambda, \alpha)$. For example, for $K(\Lambda, \alpha) = 0.6$, D_{H^+} of sample B is higher than that of sample A by $0.98 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, which represents an increase of around 86%. This can be explained by the rate of presence of water physisorbed as OH^- groups. According to R. Fitas and co-workers [1, 2, 12, 13], the absence of physisorbed water greatly affects the charge transfer kinetics. Therefore, this type of water is totally absent within the crystallographic structure of sample C, which explains the very low value of the diffusion coefficient of H^+ within this network and its almost independence of $K(\Lambda, \alpha)$.

The total loss of the electrochemical activity of PbO_2 is due mainly to the absence of OH^- groups, as demonstrated by the differences in the TGA curve in Fig. 2. To better illustrate this behavior of PbO_2 related

Table 3. Values of the diffusion coefficient D_{H^+} as a function of the constant $K(\Lambda, \alpha)$

$K(\Lambda, \alpha)$	$D_{H^+} \times 10^{+7}, \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$			
	A	B	C	D
0.6	1.14	2.12	0.07	0.44
0.7	0.84	1.56	0.05	0.33
0.8	0.64	1.19	0.04	0.25
0.9	0.51	0.94	0.03	0.2
1.0	0.41	0.76	0.02	0.16

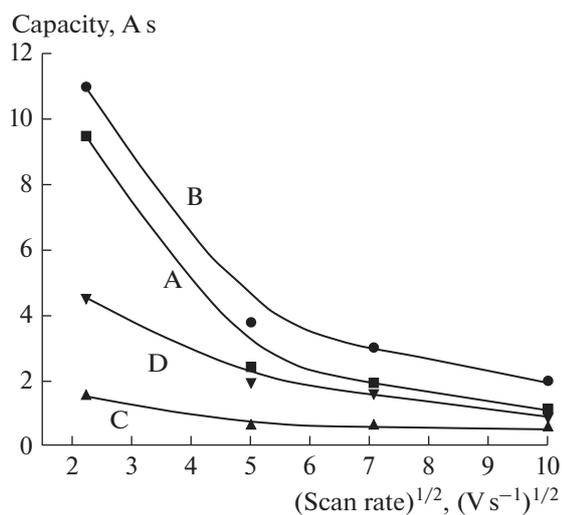


Fig. 8. Effect of scan rate on the capacity of samples A, B, C, and D.

to water, we investigate the influence of the scanning speed on the capacity from the voltammograms of Fig. 5. The capacity is calculated by integrating the area of the voltammogram for each scanning speed used previously (5, 25, 50, and 100 mV/s). The influence of the scanning speed on the capacity of samples A, B, C, and D is shown in Fig. 8. The figure demonstrates clear differences in the capacity values of samples A, B, and D. The capacity is almost independent of the scanning speed for the C sample especially for the high values (difference is greater for sample C at low scanning speeds). Therefore, it can be concluded that the absence of hydroxyl OH⁻ groups influences largely the capacity of sample C. In addition, the above results lead to that PbO₂ species synthesized from Pb₁₂O₁₉ oxide exhibit capacitive performance that is better than PbO₂ of the active mass of the positive plates of the used lead accumulator. In other words, the reduction kinetics is minimal in the case of PbO₂ species of Pb₃O₄ and Pb₁₂O₁₇.

As the kinetics represent proton insertion mechanism into PbO₂, this means that the Pb₁₂O₁₉ sample has a large amount of structural water in OH⁻ hydroxyl form. This amount contributes further into the reduction mechanism of PbO₂ produced from Pb₁₂O₁₉ compared to PbO₂ of the active mass produced from Pb₃O₄ and Pb₁₂O₁₇. Furthermore, the capacity values are maxima for low scanning rate values. This behavior can be explained by the fact that low scanning rate values are better adapted for a solid phase process as shown by the low diffusion coefficient values presented in Fig. 7.

CONCLUSIONS

The study of the different x-ray diffraction (XRD) spectra of lead oxides shows that the intermediate

oxides Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇, and Pb₃O₄ are unstable. H₂SO₄ was used to transform those intermediate oxides into more stable forms. In particular, Pb₁₂O₁₉ has been transformed to PbO₂ after removal of the sulphates. The evaluation of the H⁺ proton diffusion coefficient (D_{H^+}) of PbO₂ by voltamperometry has shown that the D_{H^+} of the PbO₂ produced from the Pb₁₂O₁₉ oxide is much greater than that of the PbO₂ obtained from battery electrodes.

The high D_{H^+} in the structure of PbO₂ allowed the reduction of Pb⁴⁺ to Pb²⁺. Since the proton insertion mechanism in PbO₂ represents this reduction kinetics, it indicates that the PbO₂ sample synthesized from the Pb₁₂O₁₉ oxide has a large amount of structural water in the OH⁻ hydroxyl form. This water serves as a proton carrier from the electrolyte, and intervenes during the reduction in the depth of the material. This is a deficiency of Pb⁴⁺ in the PbO₂ structure which is filled by the protonated species present in the form of hydroxyl groups. This explains the high content of OH⁻ in the sample of PbO₂ synthesized from the oxide Pb₁₂O₁₉ compared to the starting PbO₂.

Hydration of stoichiometric Pb₁₂O₁₉ led to lead dioxide which contains structural water. This amount contributed more to the reduction mechanism of PbO₂ produced from Pb₁₂O₁₉ than that of the other forms of lead oxides. This was confirmed by the values of the capacity, calculated by integration of the voltammogram area for each scanning speed which showed better than the PbO₂ variety capacitive performance synthesized from Pb₁₂O₁₉ oxide. We thus confirm that the proton diffusion is related to the amount of water present in PbO₂, and the recovery of lead dioxide from intermediate oxides is possible. Lead dioxide retrieved from used batteries can be recycled which reduces the risk of its disposal on the underground water.

REFERENCES

1. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Role of hydration water in the reduction process of PbO₂ in lead/acid cells, *J. Power Sources*, 1997, vol. 64, pp. 57–60.
2. Lin Wei, Xuhui Mao, An Lin, and Fuxing Gan, PbO₂–SnO₂ composite anode with interconnected structure for the electrochemical incineration of phenol, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, pp. 1394–1398.
3. Brosset, A., *Arkiv. Kemi. Mineral. Band. Geol. A*, 1945, vol. 20, p. 11.
4. Pascal, P., *Nouveau Traité Chimie Minérale*, Paris: Masson, 1960, vol. VIII.
5. Wyckoff, R.W.G., *The Structure of Crystals*, New York: Intersci., 1963, vol. 1.
6. Antonio, P.D. and Santoro, A., Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide, *Acta Crystallogr. B*, 1980, vol. 36, p. 2394.

7. Santoro, A., Antonio, P.D., and Caulder, S.M., A neutron powder diffraction study of α - and β -PbO₂ in the positive electrode material of lead-acid batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 13, p. 1451.
8. Gavarrri, J.R., Garnier, P., and Boher, P., Proton motions in battery lead dioxides, *J. Solid State Chem.*, 1988, vol. 75, p. 251.
9. Hill, R.J., The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery, *Mater. Res. Bull.*, 1982, vol. 17, p. 769.
10. Moseley, P.T., Hutchison, J.L., and Bourke, M.A.M., The defect structure of lead dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, vol. 129, p. 876.
11. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Thermal degradation of α - and β -PbO₂ and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources*, 2000, vol. 85, p. 56.
12. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Heat treatment of α - and β -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources*, 1996, vol. 58, pp. 225–229.
13. Fitas, R., Chelali, N., Zerroual, L., and Djellouli, B., Mechanism of the reduction of α - and β -PbO₂ electrodes using an all-solid-state system, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 127, p. 49.
14. Pavlov, D., The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel-crystal system with proton and electron conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, no. 11, p. 3075.
15. Chahmana, N., Matrakova, M., Zerroual, L., and Pavlov, D., Influence of some metal ions on the structure and properties of doped β -PbO₂, *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 51–57.
16. Chahmana, N., Zerroual, L., and Matrakova, M., Physicochemical and electrochemical study of lead acid battery positive active mass (PAM) modified by the addition of bismuth, *Bulgarian Chem. Commun.*, 2016, vol. 48, no. 2, pp. 285–289.
17. Foudia, M., Matracova, M., and Zerroual, L., Effect of a mineral additive on the electrical performances of the positive plate of lead acid battery, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, pp. 146–150.
18. Pavlov, D., 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.*, 1989, vol. 136, no. 11, p. 3189.
19. Pohl, J.P. and Shendler, W., The electronic conductivity of compact lead dioxide samples with various stoichiometric compositions, *J. Power Sources*, 1981, vol. 6, p. 245.
20. Foudia, M., Zerroual, L., and Matracova, M., PbSO₄ as a precursor for positive active material electrodes, *J. Power Sources*, 2012, vol. 207, pp. 51–55.
21. Noufel, K., Bouzid, A., Chellali, N., and Zerroual, L., Electrochemical performance of γ MnO₂ prepared from the active mass of used batteries, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 10, pp. 1711–1717.
22. Dilmi, O. and Benaicha, M., Electrodeposition and characterization of red selenium thin film-effect of the substrate on the nucleation mechanism, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 2, pp. 140–147.
23. Pohl, J.P. and Rickert, H., Elektrochemische Untersuchungen zur Permeation und Löslichkeit von Wasserstoff in Bleidioxid, *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 112, p. 117.
24. Rüetschi, P. and Giovanoli, R., On the presence of OH⁻ ions, Pb²⁺ ions and cation vacancies in PbO₂, *J. Power Sources*, 1991, vol. 13, p. 81.
25. Rüetschi, P., Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO₂ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, no. 5, pp. 1347–1351.
26. Caulder, S.M., Murday, J.S., and Simon, A.C., The hydrogen loss concept of battery failure, the PbO₂ electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 1515.
27. Hill, R.J. and Jessel, A.M., The electrochemical activity of PbO₂ a nuclear magnetic resonance study of hydrogen in battery and chemically prepared material, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, p. 1326.
28. Samoro, A., D'Amonio, P., and Caulder, S.M., A neutron powder diffraction study of α - and β -PbO₂ in the positive electrode material of lead-acid batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 1451.
29. Moseley, P.T., Hutchison, J.L., Wright, C.J., Bourke, M.A.M., Hill, R.I., and Rainey, V.S., Inelastic neutron scattering and transmission electron microscope studies of lead dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 829.
30. Boiler, P., Gamier, P., and Gavarrri, J.R., Mise en évidence et localisation des protons dans les bioxydes de plomb PbO₂ α et β chimiques et électrochimiques, *J. Solid-State Chem.*, 1984, vol. 52, p. 146.
31. Gavani, J.R., Gamier, P., Boher, P., Dianoux, A.J., Chedeville, G., and Jacq, B., Proton motions in battery lead dioxides, *J. Solid State Chem.*, 1988, vol. 75, p. 251.
32. Scherrer, P., Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Göttinger Nachrichten*, 1918, vol. 2, p. 98.
33. Matsuda, H. and Ayabe, Y., The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik, *Z. Elektrochim. Angew. Phys. Chem.*, 1955, vol. 59, pp. 494–503.
34. Münzberg, R. and Pohl, J.P., *Proc. 15th Int. Power Sources Symp.*, Brighton, 1986.
35. Chelali, N. and Guitton, J., Electrochemical behavior of α - and β -PbO₂. Part I: proton diffusion from “all solid-state” protonic electrolyte, *Solid State Ionics*, 1994, vol. 73, p. 227.

SPELL: 1. ok

Abstract :

Intermediate oxides are synthesized by heating fresh lead dioxide obtained from industrial positive plates of used batteries. These oxides are soaked in H_2SO_4 with 1.28 s.g. under stirring for one hour. X-ray diffraction (XRD) results showed that the sample prepared from $PbO_{1.55}$ only had a pattern similar to that of the starting PbO_2 . It is found that lead dioxide obtained from $PbO_{1.55}$ is more active than the fresh sample. It shows an increase in the capacity of 17%. This is due to the increase of the quantity of structural water as given by the chemical and thermal analyses. Lead dioxide was extracted from used batteries, and used to synthesize the following intermediate oxides by heating at different temperatures: $PbO_{1.55}$, $PbO_{1.44}$, and $PbO_{1.33}$. Each of the prepared intermediate oxide was subject to sulfuric acid with 1.28 g.cm⁻³. The measurements of H^+ proton diffusion coefficient (D_{H^+}) of the different samples showed that the sample prepared from $PbO_{1.55}$ had better electrochemical performances than the starting PbO_2 . This kinetics reflects the proton insertion mechanism in PbO_2 , i.e. the sample prepared from $PbO_{1.55}$ has a large amount of structural water in OH^- hydroxyl form. This amount contributes more in the PbO_2 reduction mechanism. This work contributes to environment preservation by recycling of used lead dioxide and reducing the risk of groundwater pollution by lead oxides.

Keywords:

Lead-acid batteries; sulfuric acid; α - PbO_2 and β - PbO_2 ; intermediate lead oxides; lead dioxide; thermal analysis; structural water.

ملخص :

يتم تصنيع الأكاسيد الوسيطة عن طريق تسخين ثاني أكسيد الرصاص الطازج الناتج من الصفائح الإيجابية للبطاريات الصناعية المستخدمة. يتم غمر هذه الأكاسيد في H_2SO_4 ، 1.28 ، مع التحريك لمدة ساعة واحدة. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن العينة التي تم تحضيرها من $PbO_{1.55}$ ، لها نمط مماثل لنموذج PbO_2 لقد وجد أن ثاني أكسيد الرصاص الناتج من $PbO_{1.55}$ أكثر نشاطاً من العينة الطازجة. هذا يظهر زيادة في السعة بنسبة 17٪. ويرجع ذلك إلى الزيادة في كمية المياه الهيكلية التي قدمتها التحليلات الكيميائية والحرارية. أظهرت قياسات معامل انتشار البروتون (D_{H^+}) للعينات المختلفة أن العينة المحضرة من $PbO_{1.55}$ أظهرت أداء كهروكيميائي أفضل من بدء PbO_2 تعكس هذه حركية آلية الإدراج البروتون في PbO_2 ، أي العينة أعدت من $PbO_{1.55}$ ، يحتوي على كمية كبيرة من الماء الهيكلية في شكل OH^- هيدروكسيل. يساهم هذا المبلغ أكثر في آلية تخفيض PbO_2 . يساهم هذا العمل في الحفاظ على البيئة عن طريق إعادة تدوير ثاني أكسيد الرصاص المستخدم وتقليل خطر تلوث المياه الجوفية بواسطة أكاسيد الرصاص.

الكلمات المفتاحية :

؛ أكاسيد الرصاص المتوسطة ثاني أكسيد الرصاص التحليل α - PbO_2 و β - PbO_2 بطاريات الرصاص الحمضية؛ حمض الكبريتيك الحراري؛ المياه الهيكلية.

Résumé :

Les oxydes intermédiaires sont synthétisés en chauffant du dioxyde de plomb frais obtenu à partir de plaques positives des batteries industrielles usagées. Ces oxydes sont trempés dans H_2SO_4 ,1,28, sous agitation pendant une heure. Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont montré que l'échantillon préparé à partir de $PbO_{1.55}$ présente un motif similaire à celui du PbO_2 de départ. On constate que le dioxyde de plomb obtenu à partir de $PbO_{1.55}$ est plus actif que l'échantillon frais. Il montre une augmentation de la capacité de 17%. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité d'eau structurale donnée par les analyses chimiques et thermiques. Les mesures du coefficient de diffusion du proton (D_{H^+}) des différents échantillons ont montré que l'échantillon préparé à partir de $PbO_{1.55}$ présentait de meilleures performances électrochimiques que le PbO_2 de départ. Cette cinétique reflète le mécanisme d'insertion de protons dans PbO_2 , c'est-à-dire que l'échantillon préparé à partir de $PbO_{1.55}$ contient une grande quantité d'eau structurale sous forme OH^- hydroxyle. Cette quantité contribue davantage au mécanisme de réduction de PbO_2 . Ces travaux contribuent à la préservation de l'environnement en recyclant le dioxyde de plomb usagé et en réduisant les risques de pollution de l'eau souterraines par les oxydes de plomb.

Mots clés:

Batteries au plomb; acide sulfurique; α - PbO_2 et β - PbO_2 ; oxydes de plomb intermédiaires; dioxyde de plomb; Les analyses thermiques; eau structurale.