

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE SOUTENANCE DE THESE DE
MAGISTERE

EN PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX INORGANIQUE

Présenté par

SAOUDI OUARDA

THEME:

EFFET DE L'ETAIN SUR LES VARIETES α et β -PbO₂
DE LA PLAQUE POSITIVE DE L'ACCUMULATEUR
AU PLOMB

Soutenu le : 27 / 06 / 2004

Devant le jury composé de:

M ^r . N. CHELALI	Professeur	Président	C.U.B.B.A
M ^r . A. DAKHOUCHE	Maître de conférences	Rapporteur	U.M. B. M'sila
M ^r . B. SAIDANI	Professeur	Examineur	U.M.A. Béjaia
M ^r . L. MAKHLOUFI	Professeur	Examineur	U.M.A. Béjaia

ملخص

بينت النتائج المتحصل عليها أن سعة كل الأقطاب الأنبوبية تزداد بزيادة كمية القصدير في السبيكة و ذلك أثناء كمية التفريغ و الشحن. و نحصل عل العكس عند الأقطاب الملساء. إن القصدير يحفز تكوين β -PbO₂ في المادة الفعالة للأقطاب الأنبوبية. تم ملاحظة كميات جد قليلة من نوع α -PbO₂.

يلعب القصدير دورا هاما في زيادة ناقلية طبقة التأكسد، الحد الفاصل: طبقة التأكسد/المادة الفعالة و بين جزيئات التجمعات نفسها. يعزى احتمالا فعل القصدير إلى تكون أكاسيد ناقلة إلكترونيا في هذه الأماكن. إن وجود β -PbO₂ يزيد ناقلية طبقة التأكسد لدى الأقطاب الأنبوبية

Abstract

The results obtained show that the capacity of all the tubular electrodes increases during the cycling with the increase in the tin content. One obtains the reverse in the case of smooth electrodes. Tin supports the formation of β -PbO₂ in the active mass of the tubular electrodes. Rare quantities of α -PbO₂ are noticed

Tin plays a very significant role on the increase in conductivity in the corrosion layer, the interface: corrosion layer/active mass and between the particles of the agglomerates themselves. Its effect is due probably to the conducting oxide formation in these zones. The presence of the crystallographic modification β -PbO₂ increases the conductivity of the corrosion layer of the tubular electrodes.

Résumé

Les résultats obtenus montrent que la capacité de toutes les électrodes tubulaires augmente durant les cycles de charges décharges avec l'augmentation de la teneur en étain. On obtient l'inverse pour les électrodes lisses. L'étain favorise la formation de β -PbO₂ dans la masse active des électrodes tubulaire. De rares quantités de α -PbO₂ sont remarquées

L'étain joue un rôle très important sur l'augmentation de conductivité dans la couche de corrosion, l'interface: couche de corrosion/ masse active et entre les particules des agglomérats eux-mêmes. Son effet est dû probablement à la formation d'oxydes conducteurs dans ces zones. La présence de la variété cristallographique β -PbO₂ augmente la conductivité de la couche de corrosion des électrodes tubulaires.

Mots-Clés:

Masse active, oxydation, électrode, capacité

Key words:

Active mass, oxidation, electrode, capacity

SOMMAIRE

	<i>Page</i>
INTRODUCTION	01
 CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H ₂ O/H ₂ SO ₄	03
I.2. SYSTEME D'ELECTRODES DURANT LA POLARISATION DU Pb DANS H ₂ SO ₄	04
I.2.1. Le système d'électrode Pb/PbO /PbSO ₄	05
I.2.1.1. Mécanisme de croissance de PbO	05
I.2.1.2. Les oxydes intermédiaires de Pb	07
I.2.1.2.1. Stœchiométrie	07
I.2.1.2.2. Conductivité électrique	08
I.2.2. Le système d'électrode Pb/PbO ₂ /PbSO ₄	09
I.2.2.1. Propriétés physico-chimiques de PbO ₂	09
I.2.2.1.1. Polymorphisme	09
I.2.2.1.2. Stœchiométrie	12
I.2.2.1.3. Conductivité électrique	14
I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE PbO ₂ SUR ELECTRODE LISSE IMMERGEE DANS H ₂ SO ₄	15
I.4. STRUCTURE DE LA PLAQUE POSITIVE	17
I.4.1. Grille.....	17
I.4.2. Couche de corrosion	18
I.4.2.1. Caractéristiques de la couche de corrosion	18
I.4.3. Masse active	19
I.4.3.1. Structure de la masse active.....	19
I.5. PROCESSUS IRREVERSIBLES DANS LA PLAQUE POSITIVE, AYANT LIEU AU COURS DE L'EXPLOITATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB	21
I.5.1. Les paramètres qui influent sur la DPC	23
I.5.1.1. Additifs dans l'alliage de la grille.....	23
I.5.1.2. Densité de la masse active.....	23
I.5.1.3. Régime de charge et décharge	23
I.5.2. Conditions d'apparition de la DPC.....	24
I.5.3. Mécanisme de décharge de la masse active et sa relation avec la structure de la plaque	25
I.5.3.1. Structure de la plaque	25
I.5.3.2. Processus élémentaires au cours de la décharge de la masse active	26
I.5.3.3. Eléments de la structure de la plaque, dans les quels ont lieu les phénomènes provoquant la DPC	27
I.6. GROUPE DE CONCETIONS TRAITANT LES CAUSES D'APPARITION DE LA DPC	28
I.6.1. Premier groupe conceptions	28
I.6.1.1. Phénomènes ayant lieu dans la masse active	28
I.6.1.1.1. Changement de comportement de la MAP pendant les cycles de charges décharges	28
I.6.1.1.1.1. Changement de propriétés des contacts entre les agglomérats de la MAP pendant les cycles de charges décharge	28

I.6.1.1.2. Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours des cycles de charges décharges	29
I.6.2. Deuxième groupe de conceptions	30
I.6.2.1. Phénomènes ayant lieu dans la couche de corrosion	30
I.6.2.1.1. Changement de la composition et des caractéristiques de la couche de corrosion au cours des cycles de charges décharges.....	30
32 I.6.2.1.1.1. Formation d'une couche barrière de $PbSO_4$ au cours des cycles de charges décharges	30
I.6.2.1.1.2. Formation d'une couche barrière de $tet-PbO$	31
I.6.2.1.1.3. Fissuration mécanique de la couche de corrosion	32
I.7. INFLUENCE DE L'ÉTAÏN SUR LA DIMINUTION PRECOCE DE LA CAPACITE	32

CHAPITRE II: PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1. PRÉPARATION DES ÉCTRODES TUBULAIRES	35
II .1.1. Préparation des tiges pour les électrodes tubulaires.....	35
II.1.2. La poudre de PbO_2 pour les remplissage des électrodes	35
II.1.3. Electrode tubulaire	35
II.2. CONSTRUCTION DE LA CELLULE.....	37
II.2.1. Cellule avec électrodes sans masse active	37
II.2.2. Cellule avec électrodes tubulaires	37
II.3. MODES DE TRAITEMENT DES TIGES	37
II.3.1. Électrodes lisses	37
II.3.2. Électrodes tubulaires	38
II.4. ANALYSES	39

CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. INFLUENCE DE L'ÉTAÏN SUR LA COUCHE DE CORROSION	40
III.1.1. Couche de corrosion des tiges oxydées 150 heures	40
III.1.2. Couche de corrosion des tiges cyclées	40
III 2. INFLUENCE DE L'ÉTAÏN INTRODUIT DANS L'ALLIAGE DES GRILLES SUR LA CAPACITÉ DES ECTRODES TUBULAIRES	44
III.3. INFLUENCE DU MODE DE TRAITEMENT DES TIGES.....	49

CHAPITRE IV: DISCUSSION DES RESULTATS 54

CONCLUSION 61

BIBLIOGRAPHIE..... 62

INTRODUCTION

Depuis son invention en 1860, l'accumulateur au plomb reste le plus répandu et le plus utilisé à cause de l'abondance de ses matières premières, sa force électromotrice élevée et constante par rapport à celle des autres accumulateurs alcalins (Ni-Fe, Ni-Ca) pendant sa décharge et ses composantes sont bon marché. Plusieurs chercheurs le prennent comme un sujet de recherche très important pour l'amélioration de ses caractéristiques spécifiques telles que : l'énergie massique et volumique ainsi que sa durée de vie.

Jusqu'à nos jours, on n'arrive pas à établir une composition idéale des additifs dans les alliages des grilles de plaques de l'accumulateur au plomb pouvant lui donner une longue durée de vie, bien sûr avec des caractéristiques spécifiques meilleures.

L'antimoine depuis son introduction comme alliage des grilles de l'accumulateur au plomb par Selon, reste l'élément le plus intéressant à cause de ses effets bénéfiques sur les caractéristiques mécaniques et comme meilleur élément contre la chute prématurée de la capacité (diminution précoce de la capacité) à des décharge profondes.

Cependant, l'antimoine possède aussi des effets néfastes tels que : la diminution des surtensions de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène ce qui nécessite un entretien permanent de la batterie. Pour ces raisons, on a recours soit à le remplacer par d'autres éléments assurant les caractéristiques bénéfiques voulues, soit à diminuer sa quantité dans l'alliage des grilles. La deuxième solution s'avère intéressante pour la libération de son entretien, mais la quantité de l'antimoine doit tomber jusqu'à 2%. Ce pourcentage affecte considérablement les propriétés mécaniques. Les plaques deviennent moles et ne supportent pas les quantités lourdes des matières actives. A cet effet, les chercheurs ont adopté le calcium comme élément assurant les propriétés mécaniques, mais les plaques possédant de tels alliages souffrent de la diminution précoce de la capacité. Après essai de plusieurs éléments, les chercheurs ont constaté que l'introduction de l'étain est un dopant bénéfique pour la suppression de ce phénomène.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de cet élément sur la capacité et la durée de vie des plaques positives de l'accumulateur au plomb, mais **aucun** d'eux n'a pu expliquer son effet ni donner une composition idéale d'un alliage.

C'est le but de ce présent mémoire. Nous essayerons d'étudier l'effet de l'étain sur les variétés α et β -PbO₂ dans la couche de corrosion et au sein de la masse active de la plaque positive de l'accumulateur au plomb et leur relation avec le phénomène de la diminution précoce de la capacité.

Pour mener à bien ce travail, nous consacrons le premier chapitre à une étude bibliographique sur la théorie de l'accumulateur au plomb, les caractéristiques physico-chimiques des deux variétés et sur le phénomène de la diminution précoce de la capacité.

Le deuxième chapitre sera consacré à la partie expérimentale. L'exposition des résultats et la discussion feront respectivement l'objet du troisième et du quatrième chapitre. Une conclusion sera faite dans la dernière partie de ce présent mémoire.

I.1. THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H₂O/H₂SO₄

Du diagramme E/pH, on peut déterminer des réactions chimiques, électrochimiques homogènes et hétérogènes, ayant lieu sur les électrodes de l'accumulateur au plomb, ainsi que les domaines de stabilité des différents systèmes d'électrodes.

Le diagramme potentiel/pH du système Pb/H₂O est construit par Pourbaix [1] fig.1, mais le diagramme pour le système Pb/H₂O/H₂SO₄ est construit par Ruetschi et Angstadt [2], Barnes et Mathieson [3].

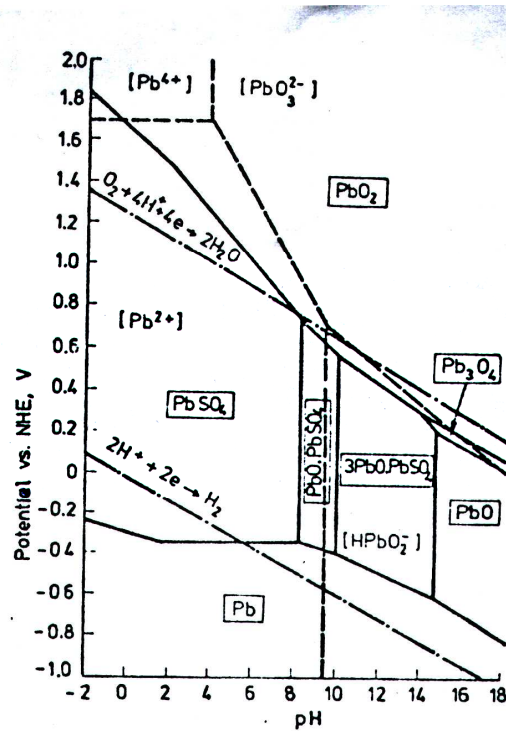


Fig.1 : Diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à 25 °C en présence d'ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ à une activité égale à l'unité [1].

Comme l'eau participe dans le système, sur ce diagramme sont portés les potentiels d'équilibre des électrodes d'oxygène et d'hydrogène en relation avec le pH.

Sur la fig.1 est représenté le diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à une activité totale ($\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^-$) = 1.

I.2. SYSTEMES D'ELECTRODES DURANT LA POLARISATION DU Pb DANS

H₂SO₄

Un intervalle de potentiel de 2 V a lieu entre les potentiels d'équilibre des systèmes Pb/PbSO₄ et Pb/PbO₂/PbSO₄. Un intérêt a été concentré sur, si ces deux seuls systèmes d'électrodes qui définissent le caractère du Pb immergé dans des solutions de H₂SO₄. Le moyen le plus utile pour l'investigation sur ces systèmes d'électrodes a prouvé d'être l'application de la polarisation potentiostatique suivie des analyses par RX du dépôt anodique. Cette investigation d'approche a découvert de nouveaux phénomènes qui ont lieu dans le système Pb/H₂O/H₂SO₄.

Lander [4,5] et Burbank [6-8] ont établi que du tet-PbO est formé dans la couche de corrosion durant la polarisation du Pb ; ce qui est en contradiction avec ce qui sort du diagramme E/pH (fig. 1). De plus Ruetschi et Cahan [9,10] ont identifié la présence de α -PbO₂ dans la couche anodique malgré que α -PbO₂ soit formé préférentiellement dans des solutions alcalines et non acides. Les lignes de diffraction caractéristiques tet-PbO ($d=3.21$ et $2.79 \text{ \AA}$) coïncident avec celles de α -PbO₂ ($d=3.21 \text{ \AA}$) β -PbO₂ et β ($d= 2.79 \text{ \AA}$) et cela a convaincu Ruetschi et Cahan de nier la formation de tet-PbO.

Pavlov et ses collaborateurs [11-13], en combinant des techniques d'analyse chimique de routine et de diffraction des rayons X ont déterminé la composition de la couche anodique à des différents potentiels entre les régions Pb/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄

Il a été conclu à partir de ces résultats [13] que l'intervalle de potentiel peut être divisé en trois systèmes d'électrodes à savoir :

- (i) *le système d'électrode de sulfate de plomb (Pb/PbSO₄)*. Il est stable de -0.97 V jusqu'à -0.40 V , un intervalle qui termine le " *potentiel de la région de PbSO₄* " ;
- (ii) *le système d'électrode d'oxyde de plomb/ sulfate de plomb (Pb/PbO/PbSO₄)*. Il est stable de -0.40 V jusqu'à $+0.95 \text{ V}$, et connu comme le " *potentiel de la région de PbO* " ;

- (iii) le système d'électrode de bioxyde de plomb (Pb/PbO_2). Celui-ci a lieu vers 0.95 V, contient α - et β - PbO_2 et nommé 'potentiel de la région de bioxyde de plomb'.

Chacun de ces systèmes électrochimiques exerce ses propres propriétés déterminées par les phases participantes dans le système d'électrode. La formation du système $Pb/PbO/PbSO_4$ a lieu soit durant la polarisation potentiostatique, soit durant la polarisation galvanostatique, mais l'étendue relative des couches de PbO et $PbSO_4$ dépend du mode de polarisation.

L'existence de trois potentiels de région a été démontrée dans des études sur des électrodes en plomb par Pavlov et al. [14].

Le système d'électrode $Pb/PbO/PbSO_4$ est formé entre les électrodes $PbO/PbSO_4$ et $PbO_2/PbSO_4$. Une inspection du diagramme E_h/pH dans la fig.1 montre que cette électrode n'a pas de région de stabilité. Dans des solutions acides, les deux systèmes d'électrodes $Pb/PbSO_4$ et $PbSO_4/PbO_2$ sont thermodynamiquement stables, tandis que dans des solutions alcalines, le système $Pb/PbSO_4$ est impossible. La formation du système d'électrode $Pb/PbO/PbSO_4$ est donc due à la structure spécifique du dépôt anodique, qui empêche la migration des ions sulfates à la surface métallique ce qui rend la solution alcaline dans cette couche formée sur le plomb. Ce processus d'alcalinisation joue un rôle très important durant les phénomènes de décharge des électrodes $Pb/PbSO_4$ et $PbO_2/PbSO_4$ des accumulateurs au plomb.

I.2.1. Système d'électrode $Pb/PbO/PbSO_4$

I.2.1. 1. Mécanisme de croissance de PbO

Le système d'électrode $Pb/PbO/PbSO_4$ est formé lorsqu'une électrode en plomb est immergée dans H_2SO_4 et polarisée dans l'intervalle de potentiel : -0.40 à + .95 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg_2SO_4 . Pavlov et Iordanov [13] ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et $PbSO_4$ et la quantité d'électricité passée à travers le système. Il a été établi, qu'une couche de $PbSO_4$ était initialement formée, et plus le potentiel est positif, plus la période avant le commencement de la formation d'oxyde et les sulfates de plomb basiques $PbO.PbSO_4$ est courte. Ces observations confirment qu'un $tet-PbO$ est localisé sous la couche de $PbSO_4$ et que la membrane de $PbSO_4$ isole PbO du contact avec l'acide sulfurique de la solution.

Après l'apparition de PbO , sa croissance devient le processus prédominant dans la

couche anodique. La quantité de $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ n'est pas fortement changée, et son effet sur le processus de déposition anodique peut par conséquent être négligé.

Par analyse avec RX en mesurant le rapport des phases dans la couche comme fonction de la quantité d'électricité passée, il a été montré qu'en général, l'épaisseur de la couche de PbO augmente régulièrement. Cette observation indique que la conductivité ionique est assurée par les ions O^{2-} et non par les ions Pb^{2+} [13].

Le mouvement des ions O^{2-} à travers la couche dense de PbO est possible due à la similarité des rayons ioniques de O^{2-} et Pb^{2+} ($\sim 1.32\text{\AA}$). Pourtant, la masse de l'ion Pb^{2+} est environ 12 fois plus grande que celle de l'ion O^{2-} . Cette différence entre les dimensions et les masses des différents ions augmente la mobilité des ions O^{2-} et diminue celle de Pb^{2+} dans le réseau cristallin de PbO .

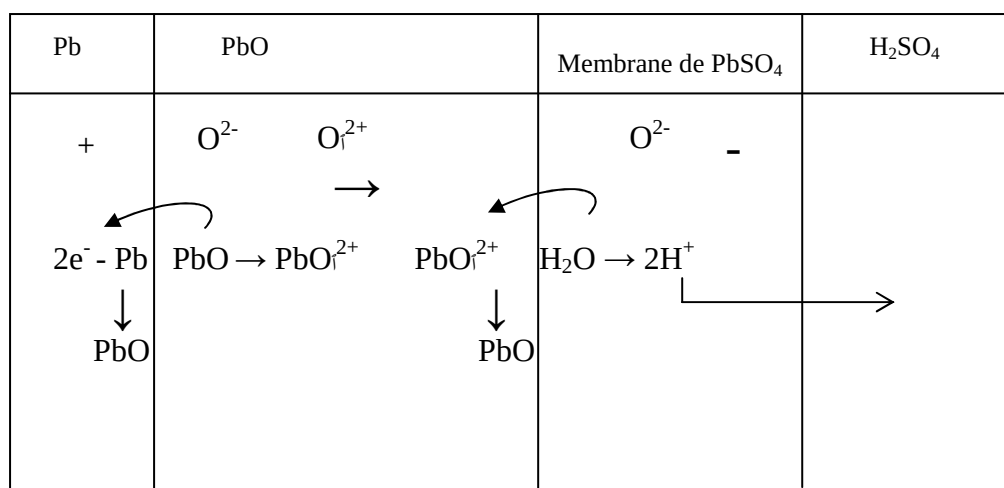


Fig.2 : Schéma réactionnel des processus élémentaires ayant lieu durant le passage de courant à travers la couche anodique formée dans le domaine de potentiel de l'oxyde de plomb pendant l'oxydation de Pb dans H_2SO_4 [12]

Le mouvement des ions O^{2-} à travers le réseau de PbO peut procéder soit par mécanisme des lacunes, soit par mouvement interstitiel. Thompson et Strong [15] ont établi que l'énergie d'activation de l'oxydation thermique de Pb est approximativement 1.0 eV. Cette valeur indique que le mouvement des ions O^{2-} à travers l'oxyde est par mécanisme des lacunes. Pavlov et Ruevski [16] ont mesuré la relation entre la température et le courant traversant le système Pb/PbO/PbSO_4 pendant la polarisation potentiostatique et ont

déterminé que l'énergie d'activation est environ 0.5 eV. Cette valeur est extrêmement basse, donc Pavlov [12] a proposé que le transport des ion O^{2-} dans la couche de PbO formée par oxydation électrochimique procède aussi via le mécanisme des lacunes. Ce mécanisme est présenté dans la fig.2.

Pb est oxydé en Pb^{2+} et durant ce processus des lacunes O^{2+} d'oxygène sont formées. Elles meuvent vers la membrane à travers la couche de PbO sous l'effet de champs électrique. Sur la membrane, les lacunes d'oxygène réagissent avec H_2O , formant ainsi PbO et des ions H^+ . Les ions H^+ migrent vers la solution de manière à maintenir l'électroneutralité de la membrane.

Puisque le volume molaire du PbO est plus grand que celui de Pb, des stresses mécaniques sont initiées à l'interface avec le $PbSO_4$. Sous l'influence de ces stresses, quelques cristaux de $PbSO_4$ sont déplacés, les pores entre eux sont élargies et H_2SO_4 pénètre dans la couche de $PbSO_4$. Lorsque l'acide sera en contact avec la surface de PbO, la dissolution d'oxyde commence et $PbSO_4$ est déposé. Les cristaux de $PbSO_4$ développés réduisent la section des pores et la solution devient alcaline. De cette manière, les cristaux de $PbSO_4$ augmentent en faveur de la dissolution partielle de la couche de PbO [13].

I.2.1.2.. Les oxydes intermédiaires de Pb

I.2.1.2.1. stœchiométrie. Anderson et Sterns [17] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation de tet-PbO avec l'oxygène à 310 °C pour des temps de réaction différents ainsi que durant la désintégration de PbO_2 à 300-330 °C sous vide ou en azote. Ces températures sont relativement basses ce qui permet l'étude des altérations structurales lentes avant l'établissement de l'équilibre. Les oxydes intermédiaires sont présentés sur le schéma de la fig.3. A des rapport O : Pb, $x=1.08$ à 1.41, un système biphasé est formé, appelé tet-PbO + PbO_n . Le dernier composé est un oxyde non stœchiométrique avec une composition variable et une cellule élémentaire pseudo-cubique. Pendant la décomposition thermique du PbO_2 dans la région $x = 1.57$ à 1.98, un système biphasé $PbO_2 + \alpha-PbO_x$ est formé. Il a été suggéré que la cellule élémentaire de $\alpha-PbO_x$ est monoclinique avec une formule à l'état idéal similaire à $Pb_{12}O_{19}$ ($PbO_{1.583}$) qui contient une certaine concentration des lacunes d'oxygène.

La formation de l'oxyde pseudo-cubique PbO_n à partir de tet-PbO est un processus topochimique intéressant. La fig.4 donne la relation entre la structure des cellules élémentaires de tet-PbO et PbO_n .

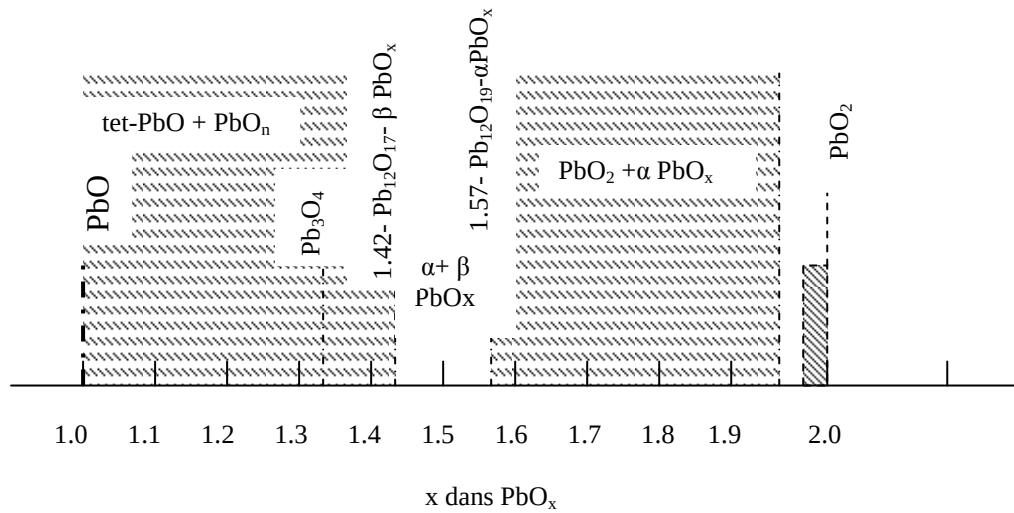


Fig.3 : Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO-PbO_2

Tet-PbO possède une structure sous forme de couches (fig.4a). Les cellules élémentaires contiennent des couches de Pb et d'oxygène ainsi que des couches vides. Dans le cas de PbO_n (fig.4b), ces couches sont partiellement remplies par O^{2-} . Dans ce cas, la coordination autour des ions Pb et O est faiblement changée. Le réarrangement structural de tet-PbO en PbO_n est montré sur la fig.4c.

I.2.1.2.2. Conductivité électrique

Lappe [18] a préparé des oxydes de plomb avec différentes teneurs d'oxygène par arc électrique dans des atmosphères contenant différentes proportions oxygène-argon. D'après ses résultats, le bioxyde PbO_2 possède une grande conductivité $10^2 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Lorsque le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux diminue sous 25%, des oxydes avec une basse valence se forment et la conductivité diminue atteignant $10^{-10} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans le cas de tet - PbO.

Puisque les oxydes de plomb sont semi-conducteurs, leur conductivité dépend des défauts dans leurs réseaux cristallins.

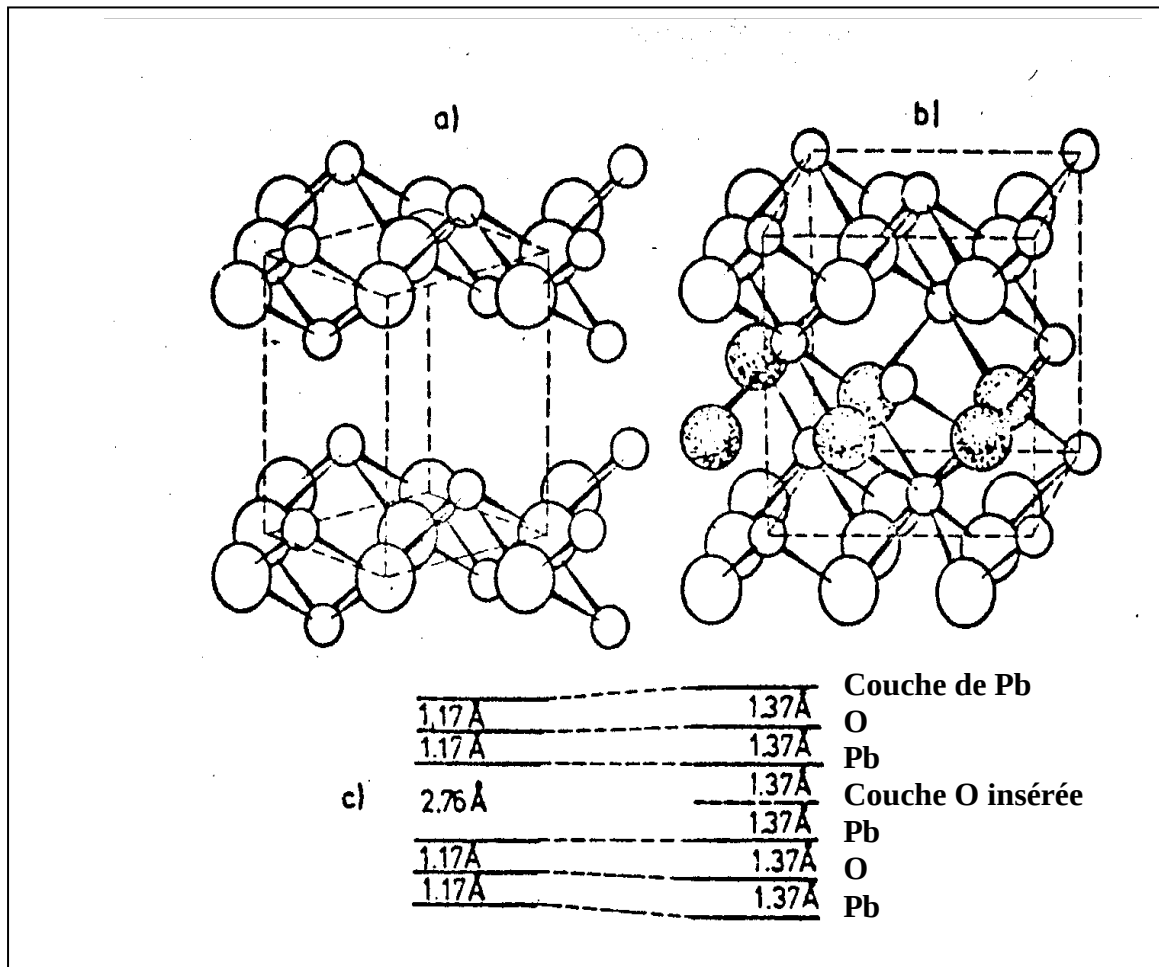


Fig.4 : Relation entre la structure et la cellule élémentaire de tet-PbO et les oxydes pseudo cubiques. (a) Structure de tet.PbO ; (b) Structure de l'oxyde pseudo cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements dimensionnels principaux [17]

I.2.2. Système de l'électrode Pb/PbO₂/PbSO₄

I.2.2.1. Propriétés physico-chimiques de PbO₂

I.2.2.1.1. Polymorphisme.

Kameyama et Fukumoto [19] ont établi qu'en addition à β -PbO₂, il existe une modification cristalline appelée α -PbO₂. Zaslavskii et ses collaborateurs [20] ont déterminé la

cellule élémentaire de $\alpha\text{-PbO}_2$ formée par déposition anodique à partir des solutions alcalines. Bode et Voss [21] ont établi la présence de $\alpha\text{-PbO}_2$ dans la masse active des plaques positives des accumulateurs au plomb, tandis que Ruetschi et Cahan [9] ont aussi observé cette modification dans la couche de corrosion formée par oxydation anodique du plomb dans l'acide sulfurique. Bagshaw et ses collaborateurs [22] ont développé des méthodes de préparation des deux modifications à l'état pur. Les diverses méthodes de préparation de ces deux modifications sont données dans l'article de Carr et Hampson [23].

La cellule élémentaire de $\beta\text{-PbO}_2$ est déterminée par Tolkachev [24] et Leciejewicz et Padlo [25] en utilisant les RX, et par D'Antonio et Santoro [26] par analyses neutroniques. La figure 5 montre les modèles respectivement pour $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$.

$\alpha\text{-PbO}_2$ se cristallise en un système orthorhombique avec une structure similaire à celle du Columbite avec des axes :

$$a = 4.938 \text{ \AA}; b = 5.939 \text{ \AA}; c = 5.486 \text{ \AA}$$

Les ions de Pb sont fixés dans les centres de l'octaèdre et chacun d'eux est entouré par six ions oxygène à une distance de 2.16 Å.

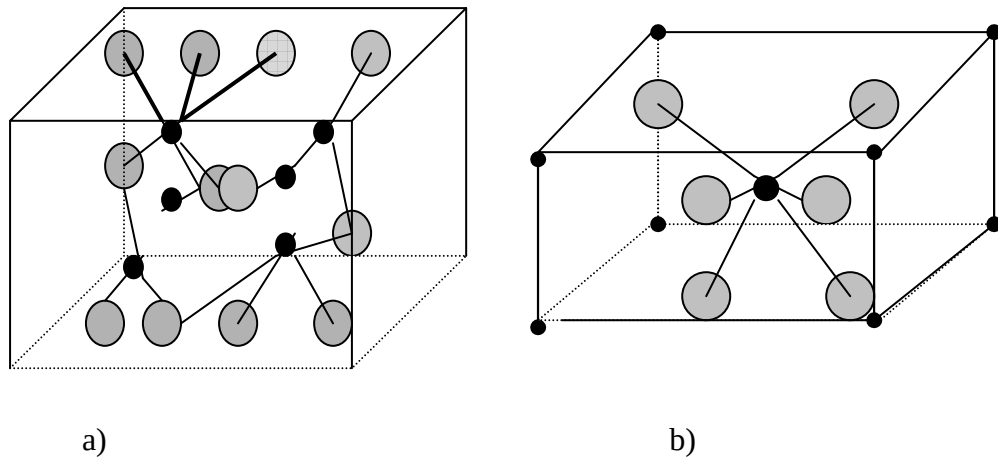


Fig.5 : Cellules unitaires de a) $\alpha\text{-PbO}_2$ et b) $\beta\text{-PbO}_2$

Les cristaux de $\beta\text{-PbO}_2$ ont une cellule élémentaire tétragonale de type rutile avec axes :

$$a = 4.945 \text{ \AA} ; b = 3.378 \text{ \AA}$$

Pauling et Sturdivant [27] et Mindt [28] ont montré qu'il existe une relation étroite entre les deux réseaux cristallins. La différence est dans le mode dont les octaèdres des deux modifications sont attachés l'un à l'autre. La Fig.6 montre les entassements respectifs.

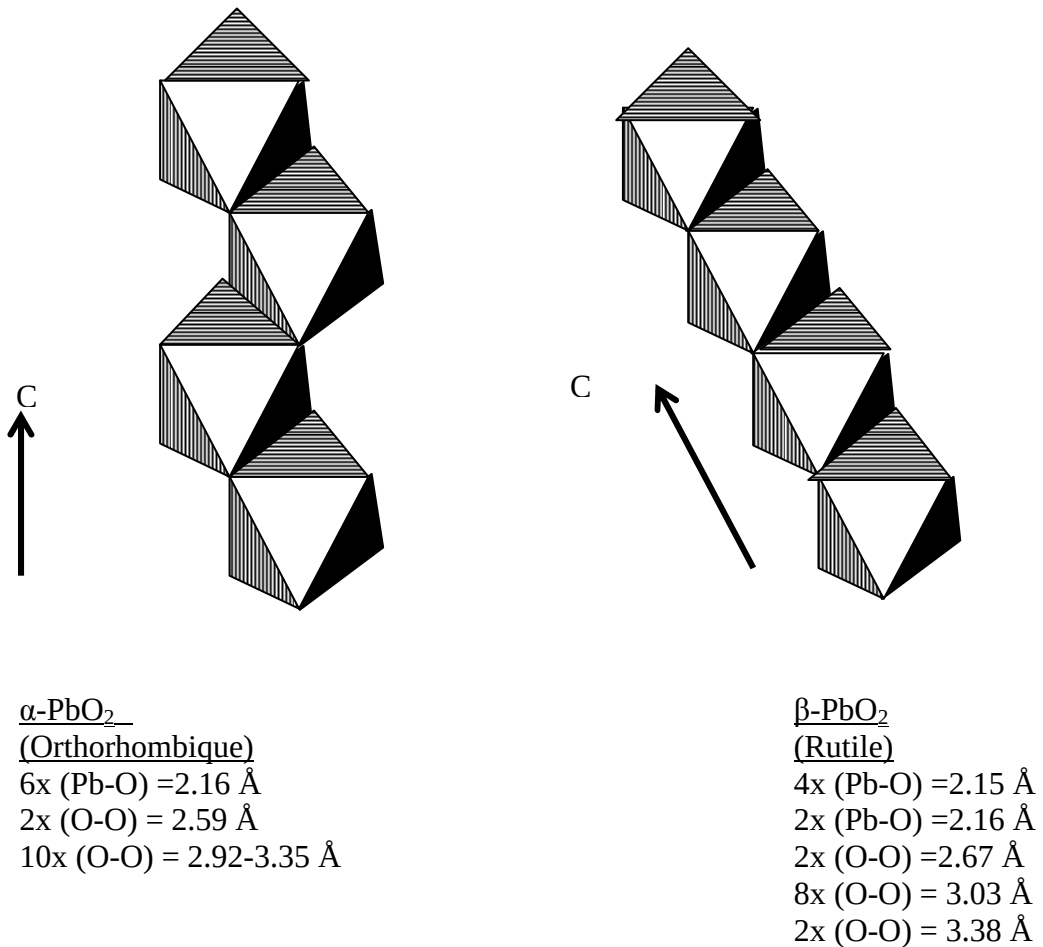


Fig.6 : Entassement des octaèdres dans $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ [28]

Dans le cas de β -PbO₂, les octaèdres voisins se touchent par les cotés opposés, qui donne une formation des chaînes d'octaèdres linéaires. Chaque chaîne est connectée à la suivante par des angles communs. Dans le cas de α -PbO₂, les octaèdres voisins se touchent non par les cotés opposés de manière à obtenir des chaînes en zigzag. Comme avec β -PbO₂, chaque chaîne est connectée avec la suivante par des angles communs. Les deux modifications ont approximativement des distances Pb-O égales. A partir de cette comparaison, il semble que la différence dans la structure cristalline est due essentiellement aux arrangements des octaèdres dans les chaînes. Dans les cas de β -PbO₂ tetragonale, des couches d'oxygène bien définies sont observées qui résultent évidemment du mouvement des ions oxygène dans ce réseau cristallin qui est plus grand que celui de α -PbO₂.

Des valeurs expérimentales de la densité de PbO₂ sont données dans le tableau 1. On remarque que la densité de α -PbO₂ est plus grande que celle de β -PbO₂. Le tableau montre aussi que PbO₂ dans la masse active possède substantiellement une plus basse densité que celle du dépôt cristallin formé par oxydation électrochimique dans des solutions contenant des ions de Pb. Fleischmann [29] suggère que cela est dû au faible degré de cristallinité, tandis que Micka et ses collaborateurs [30] proposent la présence de PbO₂ amorphe. La formation d'une troisième modification amorphe de PbO₂ dans la masse active de la plaque positive des accumulateurs au plomb a été établi par Kordes [31], Caulder et Simon [32], Reinhardt et ses collaborateurs [33] et Handtmann et Reuter [34].

I.2.2.1.2. Stœchiométrie.

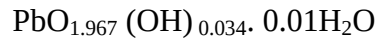
Malgré que l'oxyde de plomb soit indiqué comme PbO₂, tous les chercheurs sont unanimement d'accord du fait qu'il soit un composé non stœchiométrique. Les différences entre les auteurs concernent la valeur du coefficient stœchiométrique $x = O/Pb$. A part deux exceptions (Burbank [8], Bone et Fleischmann [35]), tous les chercheurs qui ont étudié le PbO₂ confirment que le coefficient stœchiométrique de cet oxyde est inférieur à 2.00.

Bustrom [36] détermine la stœchiométrie de l'oxyde comme PbO_{1.95}. Katz [37] prétend que, l'intervalle dans lequel le coefficient stœchiométrique $\underline{x}$ peut varier sans apparition d'une nouvelle phase est : $1.875 \leq \underline{x} \leq 1.99$. Lorsque $\underline{x}$ atteint des valeurs plus basses que la limite inférieure, une phase pseudocubique avec une composition PbO_{1.57} commence à se former. Duismann et Giaque [38] ont déterminé la stœchiométrie de β -PbO₂ naturel comme PbO_{1.84}. Rao et Udupe [39] ont établi la composition du produit commercial comme PbO_{1.85-1.86}.

Et la composition de bioxyde de la masse active de l'accumulateur au plomb comme $\text{PbO}_{1.85-1.88}$. Butler et Copp [4] confirment que le PbO_2 comprend de l'eau et déterminent sa composition comme : $\text{PbO}_{1.98}.0.04\text{H}_2\text{O}$. Ils ont indiqué que la limite inférieure du domaine d'homogénéité est $\text{PbO}_{1.95}$. Anderson et Sterns [17] confirment que H_2O dans PbO_2 est fortement attachée,

Tableau 1. Densité de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$					
Auteur (s)	Référence	$\alpha\text{-PbO}_2$	$\beta\text{-PbO}_2$	Méthode	forme de PbO_2
Zaslavskii et Tolkachev	[45]	9.53	9.37	pycnométrie	dépôt cristallin
Bode et Voss	[21]	9.87	9.70	RX	
Bone et Fleischmann	[35]	9.76	9.65	RX	
Burbank	[46]	-	9.63		masse active
Fleischmann	[29]	-	8.6	pycnométrie	masse active
Hodman	[47]	-	9.37		
Ness	[48]	9.49	-		
Bode, Penesar et Voss	[49]	9.87			
Micka, Svata et Koudelka	[30]		8.76	pycnométrie	masse active

Ce qui leur permet de supposer qu'elle est liée dans son réseau cristallin. Pour que le rapport Pb :O=1.2, ne soit pas atteint, les auteurs supposent qu'une partie des ions Pb^{4+} et O^{2-} est remplacée par des ions Pb^{2+} et OH^- . Dans ce cas, PbO_2 possède la formule suivante :



D'après Anderson et Sterns [17], le reste d'eau est adsorbée sur la surface d'un dépôt cristallin et fin ou dans ses pores.

Bagshaw, Clare et Halliwell [22] ont trouvé que α - PbO_2 possède des valeurs du coefficient stœchiométrique plus petites que celles de β - PbO_2 . Il est clair que la structure cristalline influe sur le coefficient stœchiométrique.

En présence d'une insuffisance d'oxygène, le réseau cristallin de PbO_2 doit conserver son électroneutralité. Cela peut être atteint par une quantité équivalente d'électrons libres ou d'ions OH^- . Pavlov [12] a proposé un schéma pour ces défauts similaires et suppose que le rapport entre les différents défauts influe sur les caractéristiques électriques et électrochimiques du PbO_2 .

I.2.2.1.3. Conductivité électrique

Thomas [41], Pamfilov [42], Lappe [18] et Mindt [43] ont rapporté que le PbO_2 possède une conductibilité électrique qui lui permet d'avoir des caractéristiques électriques similaires à ceux des métaux. D'après Lappe [18], PbO_2 est n-type semi-conducteur avec une bande interdite de 1.5 eV et une densité des transporteurs de charge égale à $5 \cdot 10^{19}$ - 10^{20} cm^{-3} . Mindt [28] a étudié les relations entre la conductibilité spécifique, la mobilité et la concentration des transporteurs de charges et l'épaisseur de la couche de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la concentration des porteurs des charges pour α - PbO_2 est plus grande que celle pour β - PbO_2 . La mobilité des charges de β - PbO_2 est 1.5 ordre de grandeur plus grande que celle de α - PbO_2 . Il découle que la conductibilité spécifique de α - PbO_2 possède un ordre de grandeur plus grand que celui de β - PbO_2 . Il a été établi [28] que des mélanges de α - PbO_2 et β - PbO_2 ont une conductibilité spécifique un peu plus grande que celle de β - PbO_2 pur. Mindt [28] a déterminé la largeur de la bande interdite de 1.45 eV pour

α -PbO₂ et 1.40 eV pour β -PbO₂. Ces résultats sont plus proches que ceux obtenus par Lappe [18] 1.5 eV et Shapiro [44] 1.85 eV. Mais dans la littérature, il existe des plus grandes valeurs pour la largeur de la bande interdite.

I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE PbO₂ SUR ELECTRODE LISSE IMMERGEE DANS H₂SO₄

L'électrode poreuse de PbO₂ est un système dynamique dont la structure se change sans arrêt pendant la décharge, par la suite des transformations de phase empêche une étude bien détaillée du mécanisme de décharge. Pour cela, il est intéressant de citer quelques travaux de base sur la réduction de PbO₂ obtenu sur des électrodes lisses.

La réaction globale de ce processus est donnée par l'équilibre :



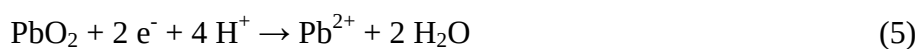
Le diagramme E/pH de la (fig.1) montre que dans l'acide sulfurique, PbO₂ doit être en équilibre avec PbSO₄. Mais le mécanisme des processus impliqué par cet équilibre est assez compliqué. Par rapport au lieu de la réaction électrochimique élémentaire, on peut distinguer trois types de mécanismes :

a/ mécanisme superficiel

Le Blank [50] a proposé avant tout une dissociation de PbO₂ en Pb⁴⁺ et une réaction ultérieure de ces ions sur la surface de PbO₂ :



Feitknecht et Gauman [51], Thirsk et Wunne-Jonnes [52] proposent un mécanisme d'après lequel des ions Pb²⁺ passent en solution pendant cette dissociation :

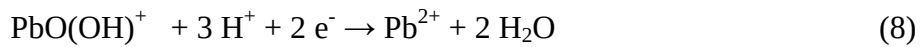


Et se déposent sous forme de PbSO_4 .

Vaikova, Isaeva et Kabanov [53] ont établi que le PbO_2 se dissocie en deux étapes :



D'après Dasoyan et Aguf [54], les ions $\text{PbO}(\text{OH})^+$ peuvent être réduits en ions Pb^{2+} sur la surface de PbO_2 :



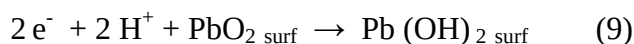
Les ions Pb^{2+} réagissent par la suite avec l'acide sulfurique en donnant PbSO_4 .

b/ mécanisme en phase solide

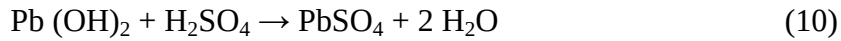
Ikari et Yoshizawa [55-57] ont accepté que les mécanismes durant la réduction de PbO_2 dans H_2SO_4 soient similaires à ceux qui ont lieu durant sa décomposition thermique. Au départ, on obtient un produit réactionnel solide PbO_x ($1.6 \geq x \geq 1.3$). Ce produit intermédiaire réagit avec H_2SO_4 et se disproportionne en PbSO_4 et PbO_2 . Le potentiel de l'électrode se détermine du rapport des fractions molaires de PbO_2 et PbO_x .

c/ mécanisme électro-protonique

La réduction de PbO_2 peut avoir lieu par mécanisme électro-protonique proposé par Pavlov [58]. Dans ce mécanisme, le processus a lieu par une réaction d'oxydo-réduction électrochimique avec passage d'un proton à travers la limite oxyde-électrolyte. Durant ces réactions, sur la surface de PbO_2 se forment des groupes OH^- et des ions Pb^{2+} . Sur cette limite, les électrons diminuent la valence des ions Pb^{4+} en Pb^{2+} ou Pb^{3+} et ils se forment par la suite des ions O^{2-} . Pour conserver l'électroneutralité de l'oxyde, des protons doivent passer de l'électrolyte sur l'oxyde. La vitesse d'oxydation de PbO_2 se détermine du flux des électrons qui viennent de la grille métallique et du flux de protons qui électroneutralisent les charges négatives des ions O^{2-} libérés suite à la réduction des ions Pb^{4+} et Pb^{2+} .



Durant la deuxième étape, le $\text{Pb}(\text{OH})_2$ réagisse chimiquement avec H_2SO_4 :



La réaction (9) se déroule dans une couche de PbO_2 dans laquelle les protons sautent des molécules de PbO.OH à la surface sur les molécules de PbO_2 dans le volume de l'oxyde et se réduisent par la suite. Le mouvement lent des protons conduit à l'apparition de la polarisation de concentration dans l'oxyde. Le caractère principal de ce type de polarisation se montre lorsque après ouverture du circuit, la polarisation disparaît plus lentement que la polarisation de concentration dans l'électrolyte. Cela se remarque pratiquement lors de la réduction de l'électrode de bioxyde.

I.4. STRUCTURE DE LA PLAQUE POSITIVE

La plaque positive de l'accumulateur au plomb comporte trois éléments structuraux : grille, couche de corrosion et masse active. Durant la charge et la décharge de la plaque, ces éléments exercent différentes fonctions et sont soumis à différents processus irréversibles qui peuvent limiter la capacité et avec ça, raccourci la vie de la batterie.

I.4.1. Grille

La stabilité mécanique, la résistance à la corrosion et la conductivité électrique sont des caractéristiques essentielles pour la grille. La grille est un support mécanique pour la masse active et un conducteur électrique pendant la charge et la décharge. La grille se fabrique principalement de deux types d'alliage :

a/ Pb-Sb avec addition d'As, Sn, Se, Ag et d'autres.

b/ Pb-Ca-Sn.

c/ Pb pur

Il a été établi [9, 10, 59-66], qu'avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille, la vitesse de la corrosion augmente et la surtension de dégagement de l'oxygène diminue. Ruetschi [9, 10] et Krivolapova [61] ont affirmé que lors d'une

polarisation à courant constant, la vitesse de corrosion augmente lentement avec le temps de polarisation et avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille. La vitesse de corrosion augmente fortement lors de la polarisation à potentiel constant et avec augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille [10].

I.4.2. Couche de corrosion

I.4.2.1. Caractéristiques de la couche de corrosion

La couche de corrosion se forme durant l'exploitation de l'accumulateur et représente la zone la plus sensible et la plus critique de la plaque positive. D'un côté, la couche de corrosion est un lien mécanique entre la grille et la masse active, capable de supporter des tensions qui naissent à la charge et décharge. D'autre côté, la couche de corrosion doit posséder une conductivité, capable à des pertes infinitésimales de laisser passer dans les deux directions des courants de grandes intensités. Les électrons participant dans les réactions électrochimiques passent à travers cette couche de corrosion pendant la charge et la décharge. Ces électrons circulent dans le volume de la totalité de la masse active poreuse. La surface réactionnelle d'une plaque de 100 grammes de masse active est entre 300 à 700 m². Les électrons des réactions circulant sur cette surface doivent passer à travers l'interface ; couche de corrosion/grille qui est de l'ordre de quelques dizaines de cm². Il est évident que la densité des flux des électrons dans la couche de corrosion avant d'entrer dans la grille métallique, soit augmentée.

La couche de corrosion possède les caractéristiques suivantes :

a/ Elle est composée d'oxydes de plomb avec différents coefficients stœchiométriques. Les oxydes de plomb sont poly conducteurs. Leurs caractéristiques électriques dépendent du coefficient stœchiométrique et des additifs compris dans leurs structures. Lorsque le coefficient stœchiométrique $\underline{x}$ est égale à l'unité, la résistivité de l'oxyde est 10⁻¹⁰ ohm/cm, mais lorsque $\underline{x}$ est proche ou bien supérieur à 1.4, l'oxyde se transforme en poly conducteur, c.à.d. possède une conductivité similaire à celle des métaux. Pour qu'il y'ait des petites pertes électriques dans la couche de corrosion, le coefficient stœchiométrique doit être supérieur à 1.6.

b/ La composition chimique des oxydes dans la couche de corrosion, ainsi que sa structure et ses contacts avec le métal et la masse active doivent être inchangés durant le

temps de décharge. Pratiquement, cela est possible uniquement chez des petites polarisations et des décharges peu profondes. A des potentiels de décharge, les oxydes de plomb et le bioxyde de la couche de corrosion sont thermodynamiquement instables et se réduisent. Si la vitesse de réduction du PbO_2 et les autres oxydes dans la couche de corrosion sont supérieurs à celle de la réduction du PbO_2 dans la masse active, la résistance de la couche de corrosion augmente rapidement. Par conséquent, la masse active ne sera pas exploitée jusqu'à ses performances réelles. La plaque positive se polarise assez fortement ce qui bloque le courant. Lorsque la vitesse de réduction du PbO_2 et des oxydes de la couche de corrosion sont inférieures à celles de la masse active, leur conductibilité électrique sera assez grande pour assurer une pleine exploitation de la masse active pour délivrer le courant électrique. La capacité de la plaque positive se détermine de la capacité de la masse active.

c/ Les oxydes dans la couche de corrosion s'obtiennent par oxydation de la grille. Elle est construite de plomb, additionné de différents dopants. La composition chimique des oxydes dans la couche de corrosion, ainsi que ses caractéristiques électriques et les caractéristiques de ses deux contacts, se déterminent à partir des types des dopants (additifs ajoutés dans la grille). D'autre côté, la masse active s'obtient à partir d'une pâte, qui s'obtient de son côté à partir d'oxyde de plomb et des oxydes sulfatés de plomb avec comparativement des petites impuretés. De cette manière, la couche de corrosion et la masse active ont différentes compositions chimiques, structure et caractéristiques électriques. Cela détermine leur différent comportement lors de la charge et la décharge de la plaque positive.

I.4.3. Masse active

I.4.3.1. Structure de la masse active

La structure de la masse active a été décrite dans les travaux de Pavlov et Bashtavelova [67]. Elle est édiflée de petites particules de PbO_2 (600-3000Å) qui sont liées entre elles en formant des agglomérats microporeux (niveau de microstructure). D'autre côté, les agglomérats sont liés sous forme d'un squelette macroporeux (niveau de macrostructure). Pavlov et Balkanov [68] ont établi que les particules des bioxydes de plomb possèdent une construction hétérogène et que leur surface et quelques zones de leur volume sont partiellement ou totalement hydratées.

Lorsque la batterie est utilisée comme source d'énergie, 35 à 50 % de la masse active

participe dans les processus électrochimiques pendant la décharge. Cela signifie que la partie supérieure de la structure de la masse active (particules, agglomérats, squelette) se détruit en se transformant en cristaux de PbSO_4 . A ce moment, l'homogénéité et la continuité de la structure se détruisent. Pendant la charge, la partie supérieure de la structure de la masse active se restaure complètement de nouveau. Ces processus se caractérisent par le phénomène de réversibilité pouvant atteindre 1200-1500 cycles de charge-décharge.

Pour que la plaque positive retienne sa capacité après chaque décharge, il faut que ces trois conditions soient vérifiées :

- 1) la structure du bioxyde de plomb doit être de nouveau restaurée. Cela exige :
 - a) une organisation nécessaire des pores dans lesquels circulent les flux des ions qui participent aux réactions ;
 - b) une surface active suffisante sur laquelle se déroule les réactions électrochimiques de la décharge ;
 - c) un squelette solide sur lequel circulent les électrons jusqu'à n'importe quel point de la masse active pour être continue.
- 2) une structure de la couche de corrosion qui puisse assurer le contact mécanique et électrique entre la grille et la masse active.
- 3) les nouvelles particules et agglomérats formés suite à l'oxydation de PbSO_4 en PbO_2 , doivent être en bon contact mécanique et électrique avec les particules de PbO_2 qui n'ont pas été réduites durant la décharge précédente dans la structure de couche de corrosion et la masse active.

Yamashita et Matsumaru [69] ont conclu que la masse active non cyclée de la plaque positive contient deux types de PbO_2 : l'un se décompose thermiquement en PbO avec formation de $\beta\text{-PbO}_x$, l'autre sans formation de ce type de phase intermédiaire. Constable et ses collaborateurs [70] rapportent que la plaque positive de l'accumulateur au plomb contient du PbO_2 amorphe et qu'il par la suite inactif après des cycles progressifs de charge-décharge. Les mêmes auteurs confirment que le PbO_2 amorphe existe en quantité 6-29% dans des plaques positives non cyclées et qu'il augmente faiblement en quantité pendant les cycles de charge-décharge.

Simon et ses collaborateurs nient la présence de PbO_2 amorphe et proposent le model de la perte d'hydrogène comme ils acceptent que l'activité électrochimique de PbO_2 est en fonction de la quantité d'hydrogène qui pénètre dans le PbO_2 . Mosely [71] arrive à la

conclusion que l'hydrogène se trouve sur la surface hydratée des particules de PbO_2 qui limitent sa réactivité. Simon et ses collaborateurs [72], Jorgensen [73], Hill [74-78] ont conclu la présence d'hydrogène comme protons ou eau dans les cristaux de PbO_2 . Caulder [32,79] a publié que le contenu d'hydrogène dans les particules de PbO_2 obtenu électrochimiquement est plus grand que celui dans les particules de PbO_2 obtenu chimiquement. Hill et ses collaborateurs [77, 80] ont constaté que l'hydrogène se trouve principalement sur la surface cristalline. Une partie se trouve sous forme de groupes OH^- mobiles ou adsorbés ou sous forme de molécules d'eau. L'autre partie d'hydrogène est fermement liée au réseau cristallin dont l'hydrogène est peu mobile.

Bode [81] a constaté que la morphologie des cristaux de PbO_2 à l'intérieur et l'extérieur de la plaque positive est différente. Yamashita [69] affirme que dans le cas des plaques positives non cyclées, les cristaux de PbO_2 dans la couche superficielle possèdent un degré de cristallinité plus bas que celui que possèdent ceux de l'intérieur. Cette différence de cristallinité, progressivement disparaît avec l'avancement des cycles de charge-décharge.

Bohl [82-85] a constaté que la réactivité électrochimique de la couche superficielle de PbO_2 est fortement influencée par la stabilité du réseau cristallin de PbO_2 décrit par $\text{PbO}_{2-x}(\text{xH}_2\text{O})$.

Yamashita [69] conclue que la stabilité de PbO_2 augmente avec l'augmentation des dimensions des cristaux de PbO_2 .

Simon et Jones [86] ont constaté que la masse active est composée des cristaux prismatiques ou sous forme d'aiguilles et de petits cristaux polyèdres avec des dimensions approximativement égales. Boher et ses collaborateurs [87, 88] affirment que les cristaux de PbO_2 contiennent des zones avec une structure idéales, des octaèdres $\text{Pb}_{24}\text{O}_{48}$ sans protons et des zones avec protons, $\text{Pb}_{24}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$.

I.5. PROCESSUS IRREVERSIBLES DANS LA PLAQUE POSITIVE, AYANT LIEU AU COURS DE L'EXPLOITATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Durant l'exploitation de l'accumulateur au plomb, à part les processus réversibles qui ont eu lieu pendant la charge et décharge, d'autres processus irréversibles qui déterminent la durée de vie de l'accumulateur peuvent se dérouler aussi.

Lorsqu'une grille qui contient des grandes teneurs en Sb (6-12%) est utilisée, les processus irréversibles qui ont eu lieu pendant les cycles de charges décharges au régime de décharges profondes sont :

- a)- Corrosion de la grille. La grille en Pb travaille à une forte instabilité thermodynamique. A peu près de 2 V au dessus de la zone de stabilité thermodynamique de Pb. A cause de cela, la grille positive est soumise à une oxydation continue. Mais, ce processus est fortement gêné par la corrosion de la grille.
- b) Changements dans la structure de la masse active. Au cours des cycles de charges décharges, la MAP palpite et en relation avec la profondeur de la décharge jusqu'à 50%, la masse active positive se transforme au cours d'un cycle en PbSO_4 et PbO_2 . Dans ce cas, la structure de MAP change. Comme la densité diminue, la masse active devient mole, sa cristallinité augmente, le contact entre les particules s'affaiblit et la masse active s'amollit et chute.

Lorsque des grilles Pb-Sb des accumulateurs au plomb sont changées par d'autres en Pb-Ca et les accumulateurs sont soumis à des décharges profondes, la durée de vie de ces accumulateurs se raccourcit subitement (fig.2) [89].

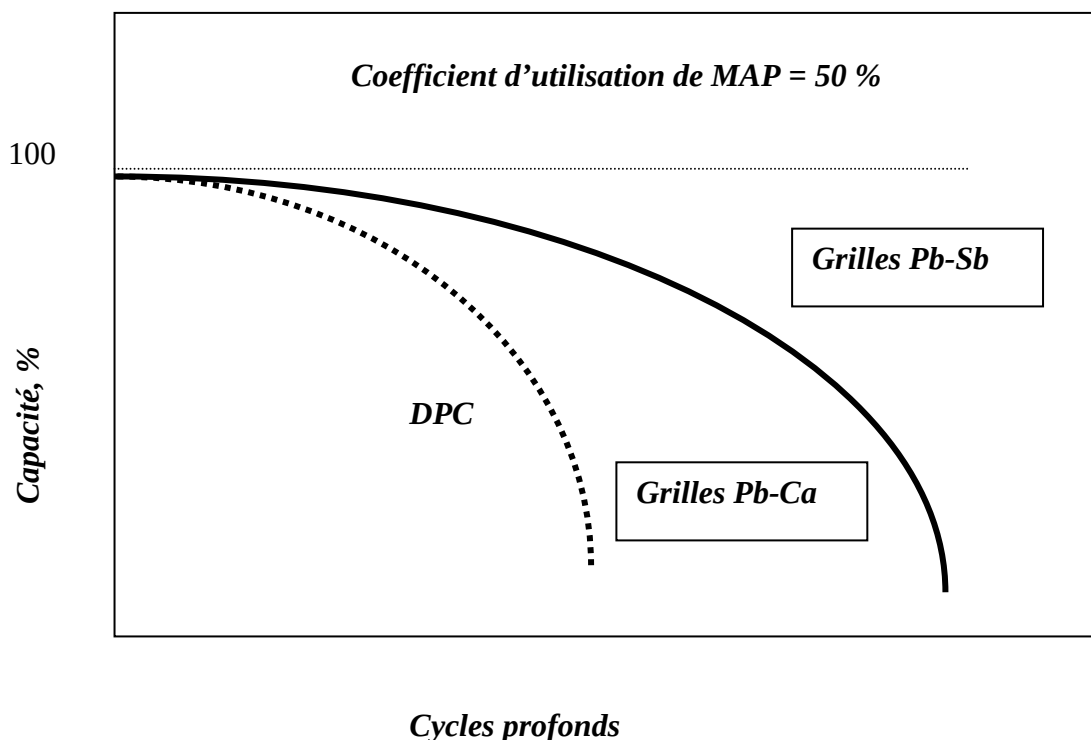


Fig.7 : Dépendance de la capacité des électrodes construites avec des grilles en Pb-Sb et Pb-Ca du nombre des cycles profonds

La cause d'apparition de ce phénomène est liée au comportement de la plaque positive malgré le fait qu'aucun défaut de la structure de la masse active ne soit constaté et que les plaques soient bien chargées. Leur capacité est très basse. Cette perte a eu lieu avant l'amollissement et la chute de la masse active.

Ce phénomène est remarqué aussi bien dans le cas des plaques positives des accumulateurs fabriquées avec des grilles en Pb, Pb-Ca, Pb-Ca-Sn et Pb-Sb ($\text{Sn} < 1.5\%$), des plaques de type empâtées ou bien des plaques tubulaires ou plaques dites "Planté".

Des études ont montré que cet effet est lié premièrement à la plaque positive et deuxièmement qu'il a eu lieu, non à cause de la présence du calcium, mais à cause de l'absence de l'antimoine. Pour cette raison on a appelé ce phénomène "antimony free effect". Plus tard, ce même phénomène est observé dans le cas des plaques positives contenant 1-2% d'antimoine. C'est pour cette raison que les chercheurs ont changé le nom de cet effet en "**diminution précoce de la capacité**" (DPC). Le phénomène de DPC préoccupe beaucoup de chercheurs depuis plus d'une vingtaine d'années.

I.5.1. Les paramètres qui influent sur la DPC

I.5.1.1. Additifs dans l'alliage de la grille

L'antimoine a le plus grand effet sur la DPC. Il a été constaté que la durée de vie diminue presque linéairement avec la diminution de la concentration en Sb dans l'alliage de la grille de 6 à 1%Sb [89].

I.5.1.2. Densité de la masse active

Chang [90] a constaté que la durée de vie des accumulateurs augmente au cours des cycles de charges décharges avec l'augmentation de la densité de la masse active et l'épaisseur des plaques. Les plaques les plus denses les épaisses ont une plus longue durée de vie, mais possèdent de basses capacités. Il a aussi constaté, que lorsque le bloc actif est pressé par une pression définie, la durée de vie des accumulateurs Pb-Ca-Sn augmente, alors que la capacité diminue.

I.5.1.3. Régime de charge et décharge

Nelson et Wisdom [91] ont rapporté que la DPC peut être suspendue, si on réalise une

ou quelques décharges profondes. A la première décharge la capacité est basse due au phénomènes de DPC. Après une décharge profonde et à la décharge suivante, les plaques montrent leur pleine capacité, mais plus tard, elles la perdent de nouveau à cause de l'apparition des phénomènes de la DPC.

Hullmeine et al. [92] ont trouvé que des électrodes de type Planté maintiennent une grande et stable capacité lorsqu'elles sont chargées jusqu'à 70% avec un courant égal à $(C/1)-(C/2)$ A et après ça, une surcharge 15-2% avec un courant faible. Si le courant de décharge est $C/10$ A et la surcharge est 50%, les plaques perdent rapidement leur capacité au cours des cycles de charges décharges et les phénomènes de DPC apparaissent.

De même, cet effet est remarqué chez des électrodes empâtées.

I.5.2. Conditions d'apparition de la DPC

Les conditions d'apparition de la diminution précoce de la capacité sont les suivantes :

- i) absence de quelques additifs dans les grilles, à partir desquelles se fabriquent les plaques positives comme Sb, Sn et autres ;
- ii) le coefficient d'utilisation de la MAP élevé (η) et la grande profondeur de décharge (PDD) (exemple, pour les accumulateurs de démarrage $\eta = 50-55\%$ et PDD = 50%, pour les accumulateurs de traction $\eta = 40\%$ et PDD = 80 ou PDD = 100 % ;
- iii) une faible densité de la pâte ;
- iv) les plaques positives se trouvent dans la cellule sans être soumises à une pression ;
- v) les accumulateurs fonctionnent sans limitation du rôle de l'acide sulfurique.

Pour établir dans quel élément de la plaque positive de l'accumulateur au plomb se déroulent les phénomènes de la DPC, il faut examiner du point de vue global, le mécanisme des processus durant la décharge de la plaque positive.

I.5.3. Mécanisme de décharge de la masse active et sa relation avec la structure de la plaque

I.5.3.1. Structure de la plaque

La plaque positive de l'accumulateur au plomb est composée de: grille métallique en plomb (Me), couche de corrosion (CC) et masse active de bioxyde (MAP) fig.8.

La couche de corrosion est constituée de deux sous-couches :

- une sous-couche dense interne, couvrant la surface de métal.
- une sous-couche poreuse externe en contact avec la masse active.

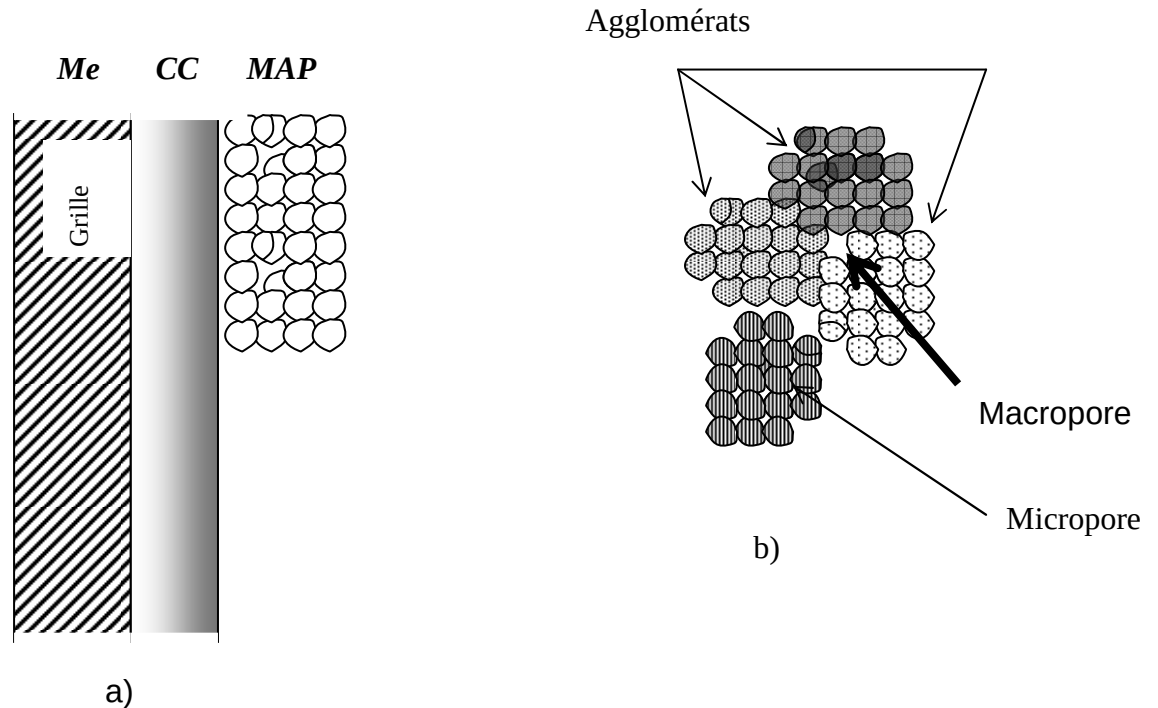


Fig.8 : Eléments structuraux de la plaque positive

La structure de la masse active est constituée de deux niveaux fig.8b [93] :

- Microstructure au niveau des agglomérats. Ses plus petits constituants sont les particules de bioxyde de plomb. Un grand nombre des particules PbO_2 se relient

entre elles dans un agglomérat microporeux. C'est sur ce niveau, que se déroule la réaction électrochimique pendant la décharge de l'accumulateur.

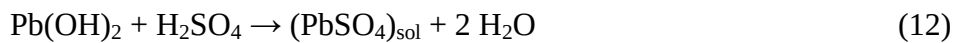
- b) Macrostructure (squelette). C'est dans ce niveau que se déroulent des processus de transport des ions et la formation des cristaux de PbSO_4 .

I.5.3.2. Processus élémentaires au cours de la décharge de la masse active

Au cours de la décharge, la réaction de réduction de PbO_2 se déroule en deux étapes [94]. Au début, une réaction électrochimique se déroule dans l'agglomérat :



En deuxième étape, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ entre en contact avec H_2SO_4 dans les macropores, où se déroule une réaction chimique :



Les réactions (11) et (12) se déroulent dans différents lieux à cause de la différence de la pénétration de H^+ et H_2SO_4 dans les différents niveaux structuraux de la masse active. H_2SO_4 ne peut pas pénétrer dans les micropores de l'agglomérat à cause de son petit diamètre et la dimension relativement grande des ions SO_4^{2-} (effet de la membrane).

La réaction (11) représente ce qu'on appelle "processus de double injection). Cela signifie que, pour que la réaction de réduction de PbO_2 ait lieu, il faut une quantité équivalente des ions H^+ au sein de l'électrolyte et que des électrons de la grille de la plaque puissent arriver jusqu'aux agglomérats de la masse active.

Pour qu'une réaction de réduction se déroule dans un agglomérat (A) qui se trouve au fond du volume de masse active, il faut que les processus élémentaires suivants aient lieu fig9.

- a) passage des électrons du métal dans la couche de corrosion et à travers elle dans la MAP ;
- b) Passage des électrons à travers les agglomérats de squelette de la MAP jusqu'à

- l'agglomérat (A) ;
- c) Passage des H^+ et H_2SO_4 du fond de l'électrolyte dans les macropores de la MAP
 - d) Passage des H^+ dans les micropores de l'agglomérat (A) ;
 - e) Déroulement de la réaction électrochimique 1 ;
 - f) Déroulement de la réaction chimique 2 et formation de $(PbSO)_{\text{sol}}$;
 - g) Formation et croissance des cristaux de $PbSO_4$ dans les micropores de la MAP ;
 - h) Evacuation de l'eau de l'agglomérat (A) à travers les macropores jusqu'au volume de l'électrolyte.

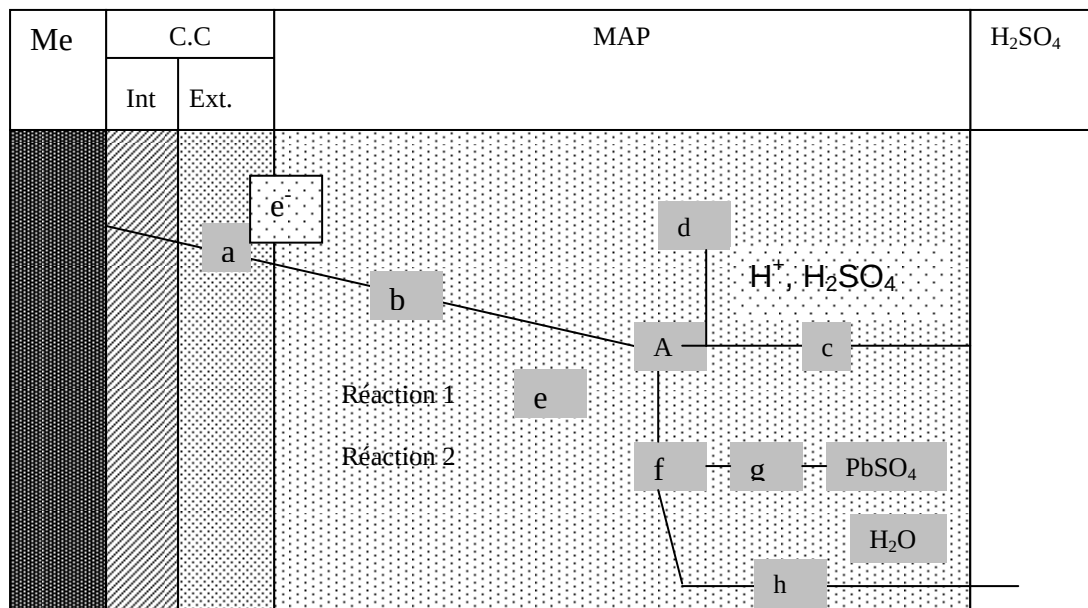


Fig. 9 : Processus élémentaires lors de la réduction de PbO_2 dans un agglomérat (A) dans la masse active

I.5.3.3. Eléments de la structure de la plaque, dans lesquels ont eu lieu les phénomènes provoquant la DPC.

La capacité de la plaque se détermine du processus élémentaire possédant la plus petite vitesse pendant la décharge. Pendant le déroulement de la réaction de décharge sans effet de la DPC, les processus qui limitent la capacité sont liés aux difficultés de transport des ions H^+ et de H_2SO_4 dans les pores de la masse active (processus élémentaires (c) et (d)). La cause principale réside dans la diminution de la section des pores suite à la formation des cristaux

de PbSO_4 [95, 96]. Cette étape est atteinte, lorsque 50 à 60% de la masse active est transformée en PbSO_4 (à un régime de 20 heures).

Cependant, le phénomène de DPC commence considérablement plus tôt, lorsque 20 à 30 % de la masse active a déjà réagi. Cela signifie que les processus élémentaires (c), (d), (g) et (h) de transport des ions H^+ , H_2SO_4 et H_2O et la formation des cristaux de PbSO_4 dans les pores ne sont pas la cause de la DPC [90].

La surface des micropores est assez grande ($3\text{-}7 \text{ m}^2/\text{g}$). On peut conclure donc, que la densité du courant dans la masse active est assez petite et que la surtension de la réaction électrochimique (12) sera faible. Par conséquent, la vitesse de la réaction électrochimique ne limite pas aussi la capacité.

Donc, il reste les seules difficultés relatives au passage des électrons de la grille vers l'agglomérat (A) dans la masse active. Selon les processus se déroulant dans la couche de corrosion et la masse active, des difficultés surgissent dans la couche de corrosion et la masse active, ou aux interfaces entre la couche de corrosion et la masse active ou la grille. Ces difficultés augmentent les résistances et de cette manière, limitent la génération du courant et par conséquent, la capacité.

Deux groupes de conception ont été alors fondés pour expliquer les phénomènes qui ont pour cause la diminution précoce de la capacité.

Le premier groupe de conception relie la DPC avec les phénomènes qui ont lieu dans la masse active. Le deuxième l'explique en prenant en considération le changement de la composition chimique de la couche de corrosion. On donne ci-dessous, les deux groupes de conception de base citée par différents chercheurs pour les différentes causes de la diminution précoce de la capacité.

I.6. GROUPES DE CONCEPTION TRAITANT LES CAUSES D'APPARITION DE LA DPC

I.6.1. Premier groupe de conception

I.6.1.1. Phénomènes ayant lieu dans la masse active

I.6.1.1.1. Changement de comportement de la MAP pendant les cycles de charges décharges

I.6.1.1.1.1. Changement des propriétés des contacts entre les agglomérats de la MAP pendant les cycles de charges décharges

D'après Burbank [97, 98] et Ritchie [99, 100], lorsque la masse active est édifée des cristaux PbO_2 prismatiques, elle est mécaniquement solide et élastique. Lorsque les cristaux augmentent en grandeur, le contact entre eux s'affaiblit et la capacité de la plaque diminue puisque des grandes zones de la MAP participent dans la génération du courant. La DPC est due à l'augmentation des dimensions des cristaux de PbO_2 au cours des cycles de charges décharges. Ce phénomène est observé dans le cas des plaques avec des grilles en Pb et Pb-Ca.

La conception ci-dessus, accepte que la grandeur et la morphologie des cristaux et les agglomérats de la masse active détermine l'aire et les propriétés du contact entre eux et par conséquent, la DPC.

Winsel et Voss [101] ont suggéré une manière inverse. Ils acceptent que les particules soient sphériques, ce qui signifie que leur type et leur morphologie ne jouent aucun rôle sur la DPC. Ils ont attribué aux contacts entre les sphères (neck zones) quelques propriétés spécifiques qui déterminent la DPC. La DPC est due à l'augmentation de la résistance électrique dans le "neck zones" qui est le résultat de la diminution de la section transversale à cause de la formation de PbSO_4 . Cela change la distribution du courant dans la masse active et des grandes zones de la MAP qui seront détachées du squelette (conducteur électrique). La capacité chute. Des plaques lavées et traitées thermiquement atteintes de DPC, peuvent restaurer leur capacité suite à une relaxation en phase solide des "neck zones".

Simon [102] a relié la diminution de la capacité au cours des cycles de charges décharges prolongés à la formation d'une structure dite ; "corallienne" qui peut ne participer que partiellement dans le processus de génération du courant.

Constable et al. [70] ont supposé à leur tour, que la perte du matériau actif est liée à l'augmentation de la quantité de PbO_2 amorphe dans le processus de l'exploitation. Cela n'a pas été confirmé par les observations microscopiques et les analyses par RX réalisées par Chang [103]. Dans la même étude, l'auteur souligne que le processus de décharge exige non seulement une grande surface, mais encore une distribution convenable des pores par dimensions.

I.6.1.1.2. Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours des cycles de charge décharge

Caulder et al. [79, 32, 104, 105] ont proposé un modèle d'après lequel, la perte d'hydrogène de PbO_2 diminue sa réactivité. La réactivité électrochimique est en fonction de

la quantité d'hydrogène inséré dans le réseau cristallin des particules PbO_2 . La masse active contient deux types d'hydrogène : l'un est lié à l'eau, l'autre est sous forme d'ions OH^- . Le dernier provoque un désordre dans le réseau cristallin. Au cours des cycles de charges décharges, la quantité de l'hydrogène non aqueux diminue. Cela conduit à une réorganisation structurale du composant amorphe. La réactivité électrochimique de PbO_2 ainsi que la capacité diminuent.

Bohl, Rickert et al. [83, 106-108] ont proposé un modèle de stœchiométrie et activité variables. Les atomes d'hydrogène ($\text{H}^+ + \text{e}^-$) pénètrent dans le réseau cristallin de PbO_2 et changent le rapport $\text{Pb} : \text{O} = 1 : 2$ avec une valeur "b". On obtient par la suite un composé non stœchiométrique $\text{Pb}_{(2-b)}(\text{H}_2\text{O})_b$. Les caractéristiques électrochimiques dépendent des endroits dans le réseau cristallin occupé par l'hydrogène. L'hydrogène non aqueux se comporte comme catalyseur des réactions d'oxydation et de réduction de PbO_2 et avec cela, détermine sa réactivité électrochimique [107]. Jorgensen et al. [109] et Hill et al. [77, 78, 80, 110] constatent que l'hydrogène se trouve principalement sous forme d'eau adsorbée et d'ions hydroxydes [77, 78, 80]. Ces auteurs n'ont pas constaté une corrélation entre la réactivité électrochimique et la quantité d'hydrogène [77, 109]. Aucune relation entre le désordre structural et la capacité de la plaque qui n'a pas été constatée [80, 110].

Maskalik [111] relie la réactivité électrochimique avec les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de PbO_2 .

I.6.2. Deuxième groupe de conceptions

I.6.2.1. Phénomènes ayant lieu dans la couche de corrosion

I.6.2.1.1. Changement de la composition et des caractéristiques de la couche de corrosion au cours des cycles de charge décharge.

I.6.2.1.1.1. Formation d'une couche barrière de PbSO_4 au cours des cycles de charge décharge

Tudor et ses collaborateurs [112] constatent au cours des cycles de charge décharge de la batterie avec des grilles en Pb-Ca, une concentration de PbSO_4 autour de la grille qui provoque la DPC. Weininger et Siwek [113] trouvent qu'à un régime de charge tampon de la batterie, la concentration de PbSO_4 autour de la grille est remarquée uniquement dans les plaques avec des grilles en Pb-Ca. Ce phénomène n'est pas remarqué dans les plaques avec Pb-Ca-Sn et Pb-Sb. L'antimoine et l'étain ralentissent la réduction de la couche de corrosion.

Hattori et al. [114] constatent que la couche de PbSO_4 est discontinue. Au cours des cycles de charge décharge, l'épaisseur de la couche de corrosion augmente et forment deux sous-couches. Cependant la sous couche à coté de la masse active se transforme en PbSO_4 pendant la décharge. Nakashima et Hattori [115] acceptent que les cristaux de PbSO_4 forment une membrane semi imperméable [10, 116, 117] qui bloque le passage des ions SO_4^{2-} dans la couche de corrosion et maintient l'électrolyte autour de sa surface alcaline. Cela conduit à la formation de tet-PbO qui possède une grande résistance.

Kelly [118] confirme que la basse admittance à la charge des électrodes avec des grilles en Pb-Ca peut être expliquée par l'oxydation difficile de la couche de passivation PbSO_4 en PbO_2 . A part cela, une formation des bulles à O_2 dans la matrice poreuse a eu lieu. Cela provoque la coupure de contact entre la grille et la masse active et par conséquent, l'électrode ne se charge pas à fond.

I.6.2.1.1.2. Formation d'une couche barrière de tet-PbO

D'après plusieurs auteurs, la cause de la DPC est liée à la formation d'une couche de PbO dans la couche de corrosion.

L'utilisation du plomb pur dans les grilles donne une formation accrue d'une couche d'oxyde fortement passive à l'interface grille/masse active [8,119]. Cette couche d'oxyde est très stable dans l'acide sulfurique des batteries. Le film isolant passif diminue la dissolution anodique augmentant par la suite la durée de vie de la batterie [120].

L'accroissement de la résistance diminue la réversibilité et le rendement en charge durant les cycles ultérieurs [91]. Hamcenoja et al. [121] ont observé des difficultés similaires dans les cellules qui ont été profondément déchargées. Fleming et al. [122] confirment que la composition de la couche passive est une mixture de $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_x$ ($1 < x < 2$). L'effet cumulatif de ces différents films d'oxydes et de sulfates permet d'empêcher les flux électronique et ionique et par conséquent, gêne les cycles de charge-décharge de l'anode [120, 91,121].

La diminution précoce de la capacité est attribuée à la formation d'un film d'oxyde peu conducteur entre la grille et la masse active qui a été identifié comme tetragonal $\alpha\text{-PbO}$ [13,123-125]. La présence de $\alpha\text{-PbO}$ est induite par la présence d'une couche de sulfate de plomb qui agit comme une membrane semi-perméable et qui augmente le pH à l'interface grille/ PbSO_4 jusqu'à 9 [117, 2, 126]. Après, le film de PbO croît par un processus de

diffusion d'état solide des anions O^{2-} à travers le film [127].

I.6.2.1.1.3. Fissuration mécanique de la couche de corrosion.

Douglas et Mao [128] ont rapporté que la couche de corrosion d'une plaque avec grille sans Sb soumise aux cycles de charges décharges augmente. Dans cette dernière, naissent des tensions mécaniques. Le volume de PbO_2 est alors de 20% plus grand que celui de Pb, à partir duquel il est obtenu. La couche de corrosion se fissure et le contact entre la MAP et la grille se détériore. Ainsi, la DPC apparaît. Mahato [129] est affirmé après consultation, que le nombre des fissures dans la couche de corrosion des grilles en Pb pur est plus grand que dans celui des grilles en Pb-Sb. Constable et al. [70] ont constaté que les fissures dans la couche de corrosion dans les grilles en Pb-Sb sont dans la direction radiale, alors que dans le cas de celles des grilles en Pb-Ca, elles sont concentriques. Hattori et al. [130] ont confirmé que la dureté de la couche de corrosion obtenue du Pb-4%Sb est de 54 kg/mm^2 , celle de la couche de corrosion obtenue du Pb-009% Ca est 88 kg/mm^2 . L'antimoine rend la couche de corrosion plus élastique et la protège de la formation des fissures.

Toutes ces conceptions sont soumises à des faits expérimentaux et des observations, mais aucune d'elles n'explique parfaitement les phénomènes de la DPC et le plus important, elles ne donnent aucune méthode de suppression de ces phénomènes.

I.7. INFLUENCE DE L'ETAIN SUR LA DIMINUTION PRECOCE DE LA CAPACITE

Pour améliorer la performance des accumulateurs au plomb, différents additifs ont été étudiés en détail pour l'amélioration de la dissolution du film passif. Parmi ces additifs, l'étain qui même à des niveaux de 0.5%, augmente la réversibilité de l'anode après stockage et décharge profonde [122,131].

D'après les travaux de la littérature [132-135], les alliages Pb/Ca/Sn sont effectifs pour inhiber l'accroissement de cet oxyde. Le calcium est ajouté uniquement pour améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages [136] et n'a pas d'influence sur leur caractère électrochimique [137].

D'après les données thermodynamiques [138], PbO est instable au potentiel de circuit ouvert dans l'acide sulfurique et il est rapidement transformé en sulfate de plomb.

L'effet d'addition de l'étain sur la passivation des grilles a été étudié en détail. D'après Giess [139], l'étain supprime la transformation de Pb en $\alpha\text{-PbO}$. Des conclusions similaires

ont été faites par Pavlov et al. [11], qui suggèrent que le Sn soit incorporé dans le réseau cristallin de PbO/PbO_x . D'après Takahashi et al. [140], l'étain accélère la croissance de $\alpha\text{-PbO}_2$ qui empêche la formation d'une couche de sulfate de plomb à la surface de la grille. Cependant, Carter et al. [141] trouvent que les alliages des anodes Pb-Ca-Sn perdent 20% de leur capacité initiale après 50 cycles de décharge profonde. La diminution de la capacité observée est attribuée à la perte de contact entre la grille et le matériau actif due à l'augmentation de la vitesse de formation du produit sur la surface. Nelson et Wisdom [142] ont trouvé que l'addition de l'étain conduit à la formation des films discontinus d'oxydes sur les grilles au cours d'une décharge peu profonde. Ils ont aussi trouvé que les alliages Pb-Sn exhibent une attaque corrosive accrue au long des limites des grains à l'interface grille/électrolyte. Slavov et al. [143] ont conclu que l'étain aide à la dissolution du film passif et à rendre la surface de ce film plus conductrice permettant de cette manière, l'arrivée de l'électrolyte jusqu'à la grille.

A un régime de charge tampon de la batterie avec plaques Pb-Ca-Sn, Weininger et Siwek [113] n'ont pas remarqué de concentration de PbSO_4 autour de la grille Pb-Ca-Sn. Ils confirment que l'étain ralentit la réduction de la couche de corrosion.

A l'aide des techniques électrochimiques et des analyses métallographiques, Rocca et al. [144] ont révélé que la quantité en Sn doit être contrôlée pour éviter la formation d'une barrière électrique sur la surface de la grille. Ils ont divisé les alliages Pb-Sn en trois groupes distincts selon leurs contenus en Sn seulement :

1- alliages contenant 0.25 à 1%Sn en poids

Pour ce type d'alliage, le phénomène de passivation est dû à la formation d'une couche isolante de PbO croissante à une vitesse limitée par la migration des ions O^{2-} dans un champ électrique.

2- alliage monophasique contenant plus de 1%Sn en poids

3- alliages riches en Sn contenant plus de 2%

Des études récentes [139, 145-147] ont montré que les alliages Pb-Sn dans les accumulateurs au plomb possèdent de bonnes propriétés protectrices vis-à-vis de la diminution précoce de la capacité (DPC) dans des conditions de décharges profondes.

Nakashima et Hattori [115] rapportent, que chez des alliages Pb-Sn-Ca, Sn empêche la

formation du film barrière. Giess [139] a aussi trouvé que l'étain diminue la vitesse de formation de PbO. Il montre que lorsqu'une plaque positive est soumise à une charge galvanostatique, les plaques avec Pb-Ca ont une polarisation plus grande que celle des plaques avec Pb-1.5%Sb. Cela signifie que la DPC est due non seulement à l'absence de l'antimoine, mais aussi à l'absence de l'étain (Sn-free-effet). Pavlov et Monakhov [148] ont expliqué cet effet de l'étain par la nature semi-conductrice de PbO. Les ions Sn^{3+} et Sn^{4+} obtenus par oxydation prennent les places de Pb^{2+} dans le réseau cristallin de PbO et le rendent un conducteur de p-type. Doring [149] en utilisant ce model, a constaté que la résistance électrique survient dans les interface Me/CC et CC/MAP en formant des contacts n-p-n.

PARTIE EXPERIMENTALE**II.1. PREPARATION DES ELECTRODES TUBULAIRES****II.1.1. Préparation des tiges pour les électrodes tubulaires**

Du plomb de pureté 99.999% et Sn (99.95) ont été utilisés pour la fabrication des tiges destinées pour la construction des électrodes tubulaires. La fabrication des tiges est effectuée dans une matrice pour cinq tiges. La matrice est recouverte d'une poudre constituée de liège et du verre fritté (celle utilisée pour la production de grilles des accumulateurs). La température de la matrice est maintenue à 150 ± 10 °C. Celle de la coulée est maintenue à 450 ± 10 °C.

II.1.2. La poudre de PbO_2 pour le remplissage des électrodes

De petites cellules de laboratoire ont été préparées préalablement. Les grilles des plaques positives et négatives sont en Pb pur. La pâte pour les plaques positives est préparée avec H_2SO_4 4.5% (Merck) pur pour analyse par rapport à la poudre de plomb (PbO) à une température de 30-50 °C pendant 30 minutes de mixage. Dans ces conditions on obtient une pâte de type $3PbOPbSO_4.H_2O$ de densité 4.2 g/cm^3 . Des grilles en plomb sont empâtées avec cette pâte. Le processus de mûrissage de ces plaques est réalisé à une humidité de 100% et une température de 50 °C durant 72 heures. Les plaques obtenues après ce processus sont montées en cellules contenant de l'acide sulfurique de densité $1,05 \text{ g/cm}^3$ et sont soumises au processus de formation avec un courant de 2 mA/cm^2 de la plaque positive à 30-40 °C durant 24 heures. L'acide sulfurique utilisé est remplacé par d'autre de densité $1,28 \text{ g/cm}^3$. Les cellules sont soumises par la suite à une charge de 24 heures avec la même densité de courant. Les cellules sont arrêtées après cette étape à l'état de charge et démontées par la suite. Les plaques positives sont lavées avec de l'eau jusqu'au pH neutre. La masse active de ces plaques est détachée des grilles et séchée à 80 °C pendant 2 heures. Une partie de cette masse active est broyée pour la préparation des électrodes tubulaires. L'autre partie est conservée pour les analyses.

II.1.3. Electrode tubulaire

La forme des électrodes est choisie de manière à ressembler, à celle des électrodes tubulaires réellement employées dans l'industrie des accumulateurs.

Le schéma de la construction des électrodes pour nos investigations sans (fig.10 a) et avec masse active (fig.10 b) est représenté sur la fig.10. Les électrodes de type (fig.10a) sont destinées pour l'étude de la couche de corrosion et pour le montage des électrodes tubulaires, tandis que ceux de type (fig.10b) pour la masse active. Les électrodes de type (fig.10c) dites "électrodes pelles" sont utilisées pour les analyses DRX.

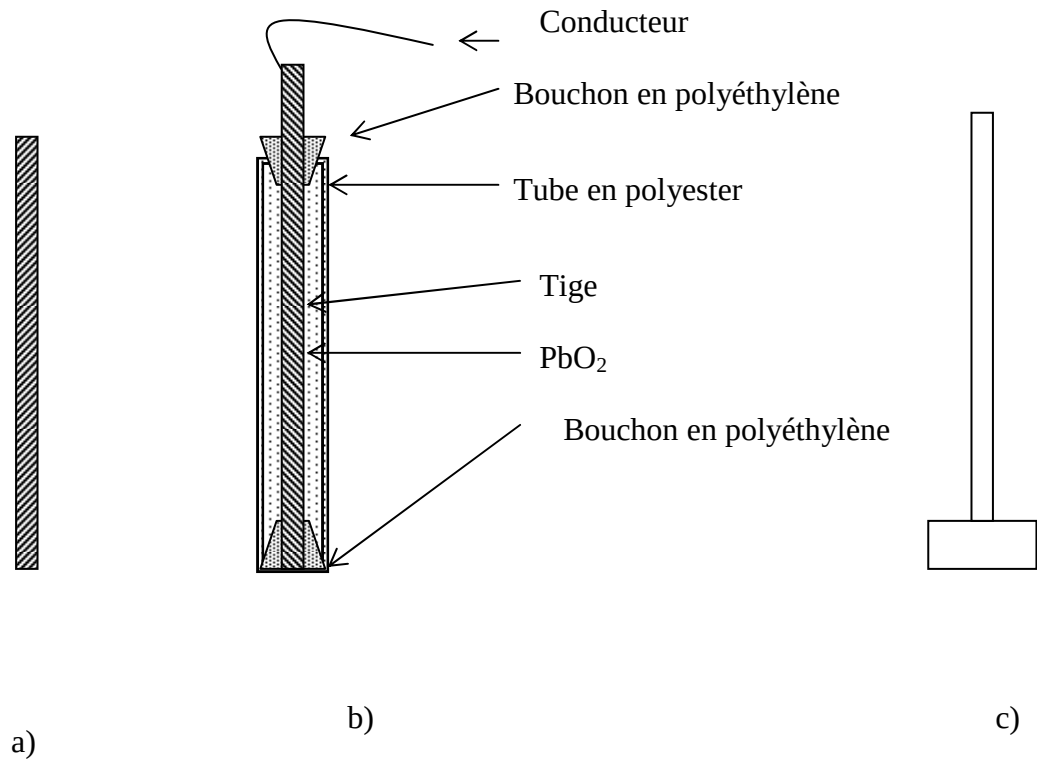


Fig.10 : Schéma de la forme des électrodes

- a) Tiges cylindriques pour la formation de la couche de corrosion et montage des électrodes tubulaires.
- b) Electrode tubulaire
- c) Electrodes "pelles" pour analyses DRX de la couche de corrosion

L'électrode tubulaire est construite d'une tige filetée montée au milieu d'un tube poreux en polyester. Les diamètres du tube en polyester et la tige cylindrique sont respectivement 9 et 4 mm. Ce tube est fermé avec deux bouchons stoppeurs troués au centre et filetés à l'intérieur des trous. En déplaçant les bouchons le long de la tige, nous pouvons

contrôler le volume du tube nécessaire pour une densité de masse active choisie. Ce volume est rempli d'un poids exact de masse active positive obtenue sur des grilles en plomb des cellules précédentes et broyée en poudre. La densité de la masse active durant toute notre étude est de 4.15 g/cm^3 . Ces électrodes seront soumises aux cycles de charges décharges pour déterminer la variation de la capacité en fonction du nombre de cycles. La capacité des électrodes est déterminée en évaluant le temps mis en déchargeant celles-ci avec une densité de courant constante jusqu'au potentiel de l'électrode égal à $0 \text{ mV/ (Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-})$. Les densités de courant pour les électrodes tubulaires et pour celles sans masse active (lisses) soit respectivement 15.5 et 4.6 mA/cm^2 . Après 10 cycles de charge-décharge, la structure de la masse active est examinée avec DRX.

L'étain introduit comme alliage des grilles peut influencer sur la couche de corrosion comme sur la masse active de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Pour cette raison, l'étain est introduit dans les grilles à des différents pourcentages 0% (Pb pur), 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 5%.

II.2. CONSTRUCTION DE LA CELLULE

II.2. 1. Cellule avec électrodes sans masse active

La cellule est constituée de deux plaques négatives fabriquées avec des grilles en plomb pur et une électrode lisse, posées dans un Becher contenant de l'acide sulfurique de densité 1.28 g/cm^3 . Pour mesurer le potentiel de l'électrode, une électrode de référence $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ est montée dans la cellule.

II.2.2. Cellule avec électrode tubulaire

La cellule est similaire à celle de l'électrode lisse sauf que cette dernière est remplacée par une électrode avec masse active.

II.3. MODES DE TRAITEMENT DES TIGES

II.3.1. Electrodes lisses

Pour étudier l'effet de l'étain, nous avons envisagé trois modes de traitement des tiges destinées pour le montage des électrodes tubulaires à savoir :

1^{er} mode : Trois tiges de chaque alliage (0, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 5%) avec surface dite “zéro” sont dégraissées avec de l’acétone et conservées à l’abri de l’humidité.

2^{eme} mode : Trois tiges de chaque alliage (0, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 5%) comme celles du premier mode sont oxydées pendant 150 heures avec une densité de courant égale à 4.6 mA/cm^2 . Ces électrodes sont lavées avec de l’eau de robinet puis avec de l’eau distillée jusqu’à pH neutre et conservées pour le montage des électrodes tubulaires.

3^{eme} mode : Trois tiges de chaque alliage (0, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 5%) du premier mode sont soumises aux cycles de charges décharges selon la procédure suivante :

Les tiges sont montées en cellules comme indiqué ci-dessus puis oxydées avec une densité de courant égale à 4.6 mA/cm^2 pendant 24 heures pour la formation de la couche de corrosion. Les cellules sont par la suite soumises à quelques cycles de charges décharges avec la même densité de courant en commençant par l’ouverture du circuit pendant 15 minutes avant chaque décharge. Le temps de la décharge est noté en secondes. La charge est faite juste après la décharge. Une des trois électrodes de chaque type d’alliage est retirée de sa cellule à la fin du 3^{eme} cycle en état de charge. Une deuxième électrode de chaque type d’alliage est retirée à la fin du 6^{eme} cycle. La dernière est retirée à la fin du 16^{eme} cycle. Ces électrodes sont lavées avec de l’eau de robinet puis avec de l’eau distillée jusqu’à pH neutre et conservées pour le montage des électrodes tubulaires. La relation de la capacité (secondes) avec le nombre de cycles est tracée pour toutes les électrodes.

Pour les analyses au DRX, nous avons répété la même procédure mais avec des électrodes de type fig.10c.

II.3.2. Electrodes tubulaires

Toutes les tiges décrites ci-dessus sont montées en électrodes tubulaires avec la même densité 4.15 g/cm^3 et montées en cellules comme il a été mentionné ci-dessus. Les cellules sont laissées d’abord en circuit ouvert pendant 30 minutes pour que l’acide pénètre dans tout le volume de la masse active. Cette opération est suivie d’une oxydation de 15 minutes avec une densité de courant de 15.5 mA /cm^2 . Les cellules sont de nouveaux laissées en circuit ouvert pendant 15 minutes, ensuite soumises à une décharge avec la même intensité de

courant jusqu'à ce que le potentiel de l'électrode positive atteigne 0.00 mV/ Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻. Cette décharge est suivie tout de suite par une charge excédant de 120% le temps mis pour la décharge. On réalise un cycle décharge-charge quotidiennement. De cette façon sont réalisés 10 cycles de charge-décharge et la dépendance de la capacité spécifique (γ) en Ah/g du nombre de cycles est tracée.

Des électrodes de chaque type d'alliage de chacun des trois modes de traitement sont retirées de leurs cellules au 3^{ème}, 6^{ème} et au 10^{ème} cycle pour suivre l'évolution de la masse active au cours des cycles de charges décharges comme pour le cas des électrodes lisses.

II.3. ANALYSES

La présence d'une phase donnée dans l'échantillon étudié est déterminée par la présence de toutes ses raies correspondant sur le diffractogramme.

La détermination de la composition de la phase de la masse active des électrodes avec et sans masse active est réalisée par un diffractomètre PHILIPS.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. INFLUENCE DE L'ETAIN SUR LA COUCHE DE CORROSION

II.1.1. couche de corrosion des tiges oxydées 150 heures

Le spectre RX de la masse active obtenue des électrodes lisses oxydées 150 heures montre que celui-ci est constituée principalement de α - PbO_2 (distance réticulaire $d=3.12 \text{ \AA}$) et de petites quantités de β - PbO_2 ($d=2.79 \text{ \AA}$ et $d=3.50 \text{ \AA}$). Nous suivrons pour cette raison l'évolution de l'intensité de la variété α - PbO_2 avec la teneur en Sn dans l'alliage.

La figure 11 représente la relation de l'intensité de la raie α - PbO_2 ($d=3.12 \text{ \AA}$) avec la teneur en étain dans l'alliage. Cette figure montre que l'intensité de la raie augmente avec l'augmentation de la teneur en étain de 0% à 5%.

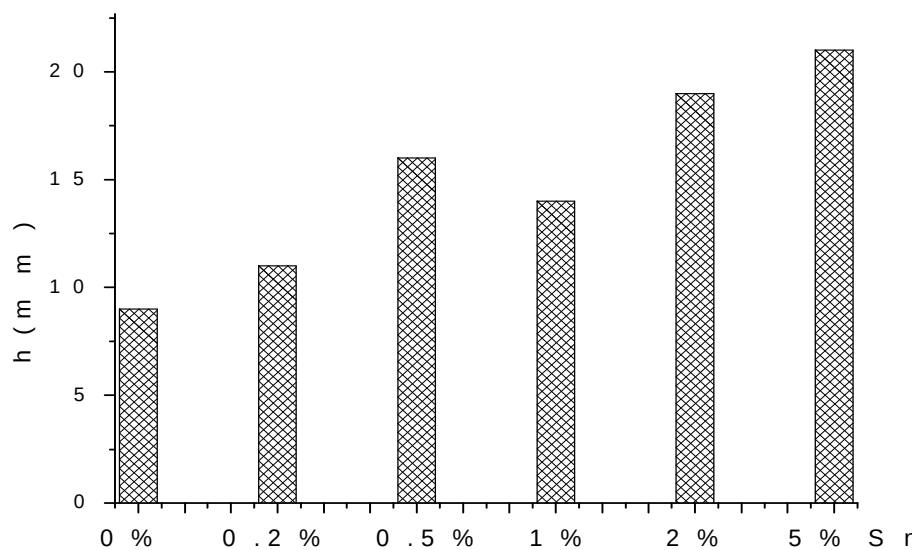


Fig.11 : Relation entre l'intensité de la raie α - PbO_2 ($d=3.12 \text{ \AA}$) et la teneur en étain dans l'alliage

II.1.2. couche de corrosion des tiges cyclées

Les résultats expérimentaux obtenus pour les électrodes lisses (sans couche) soumises aux cycles de charges décharges sont exposés sur la figure 12. On remarque que la capacité de

toutes les électrodes augmente au cours des cycles de charge-décharge. D'autre part, à chaque cycle, la capacité des électrodes diminue avec l'augmentation de la teneur en étain dans l'alliage. Il arrive que la capacité des électrodes sans étain soit supérieure à toutes les autres électrodes. Si l'on admet que la capacité d'une telle électrode est en fonction de la quantité du produit obtenu sur une tige quelconque, nous pouvons dire d'une part, que l'introduction de l'étain dans l'alliage augmente la résistance à la corrosion des grilles Pb-Sn. Et d'autre part, que des teneurs équivalentes à 1.5% de l'étain suffisent pour augmenter la résistance de la corrosion.

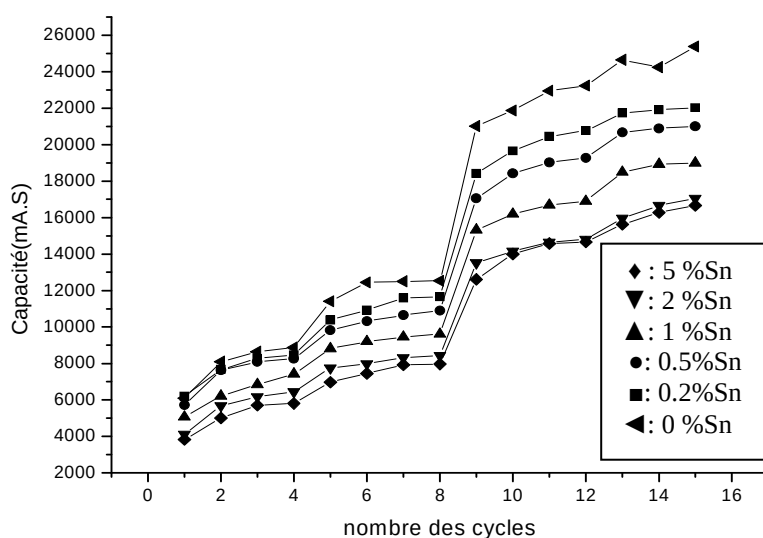


Fig.12. Relation entre la capacité (mA.S) et le nombre des cycles pour des électrodes lisses (tiges) contenant différents pourcentages de Sn (0 - 5%)

La couche de corrosion obtenue au cours des cycles de charges décharges sur des électrodes lisses contenant différentes teneurs d'étain au 3 , 6 et 16^{ème} cycles est constituée de α - PbO₂ (d=3.12 Å) et β - PbO₂ (d=2.79 Å et d=3.50 Å)

La variation de l'intensité relative de α - PbO₂ (d=3.12 Å) avec la teneur en étain dans l'alliage est donnée sur la fig.13, tandis que celles de β - PbO₂ (d=2.79 Å) et β - PbO₂ (d=3.50 Å) sont données respectivement sur les figures 14 et 15.

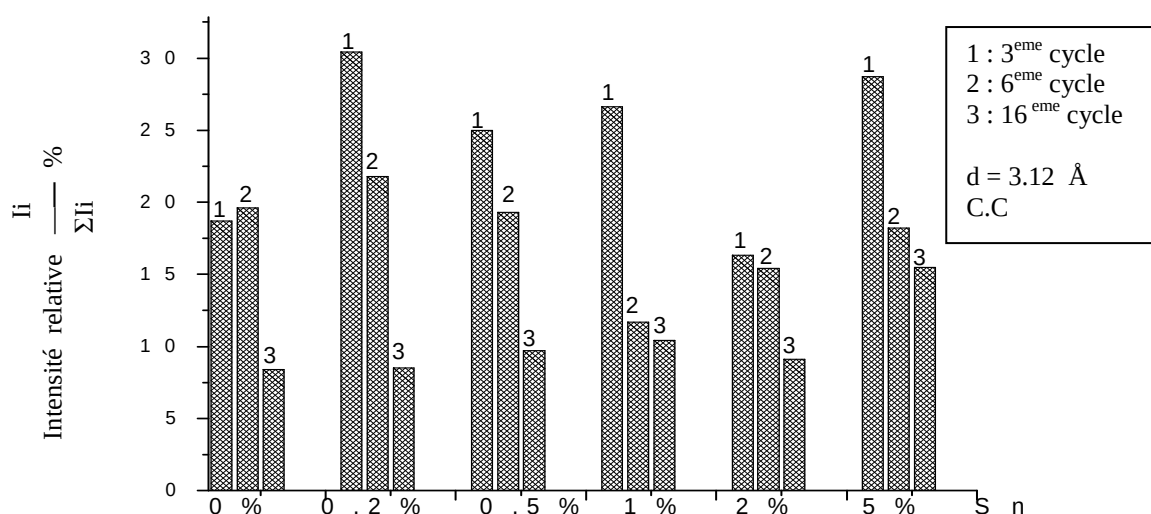


Fig. 13 : La variation de l'intensité relative de α - PbO_2 ($d=3.12 \text{ \AA}$) avec la teneur en étain dans l'alliage

Au cours des cycles de charges décharges, l'intensité relative de la raie de la variété α - PbO_2 ($d=3.12 \text{ \AA}$) de la masse active de la couche de corrosion de toutes les électrodes diminue (fig.13). Au 3^{ème} cycle, l'intensité relative de cette raie augmente avec l'augmentation de la teneur en étain. Au 6^{ème} cycle, l'intensité relative de α - PbO_2 ($d=3.12 \text{ \AA}$) diminue en augmentant la teneur en étain jusqu'à 1% puis augmente pour 5%. Au 16^{ème} cycle, cette intensité relative se stabilise (presque constante) avec une légère augmentation pour 5%.

Pour les intensités relatives des deux raies ($d=2.79 \text{ \AA}$) et ($d=3.50 \text{ \AA}$) de la variété β - PbO_2 , elles augmentent légèrement au cours des cycles de charges décharges. On constate une légère augmentation de l'intensité relative des deux raies au 3^{ème}, 6^{ème} et 16^{ème} cycles. Donc, l'étain a pratiquement un faible effet sur la variété β - PbO_2 au cours des cycles de charges décharges. La différence entre les intensités relatives n'excède pas 4%.

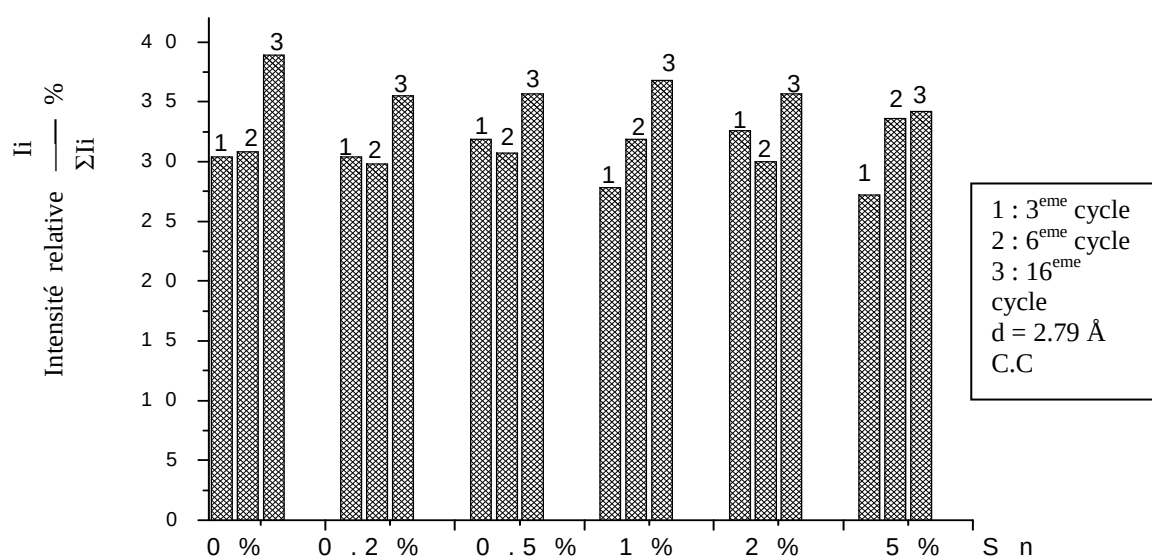


Fig. 14 : La variation de l'intensité relative d de β -PbO₂ ($d=2.79 \text{ \AA}$) avec la teneur en étain dans l'alliage.

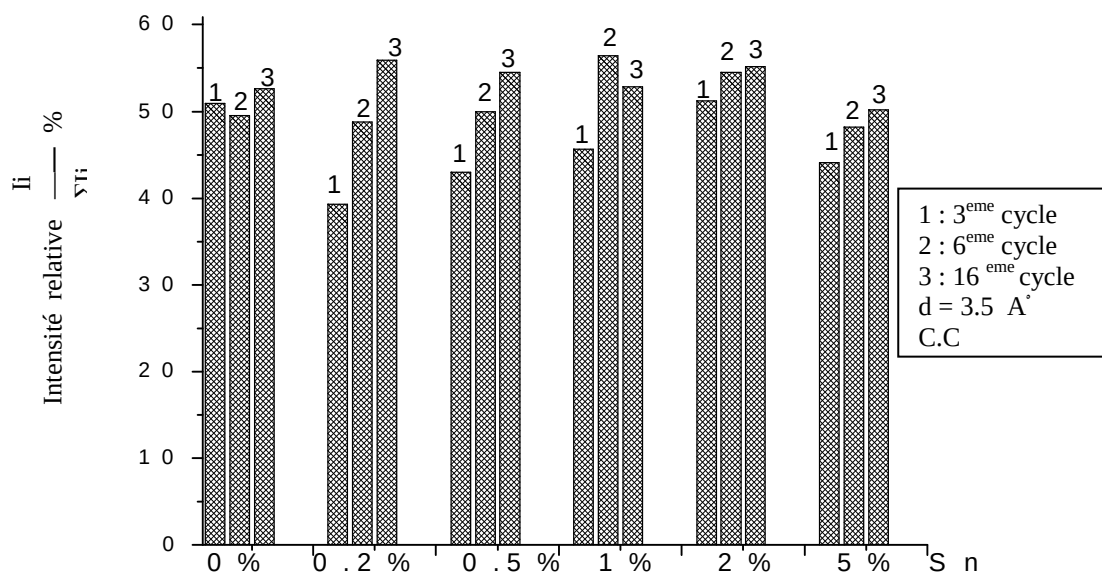


Fig. 15 : La variation de l'intensité relative de β -PbO₂ ($d=3.5 \text{ \AA}$) avec la teneur en étain dans l'alliage

III.2. INFLUENCE DE L'ETAIN INTRODUIT DANS L'ALLIAGE DES GRILLES SUR LA CAPACITE DES ELECTRODES TUBULAIRES

Les résultats obtenus selon les trois modes de traitement des tiges des électrodes tubulaires, à savoir, couche de corrosion oxydée 150 heures, avec couche obtenue après 16 cycles de charges décharges et sans couche préalablement formée sont exposés respectivement sur les figures 16, 17 et 18.

On remarque que la capacité des électrodes tubulaires traitées par ces trois modes augmente du premier cycle. L'étain dans les tiges des électrodes tubulaires exerce un effet opposé chez les électrodes avec masse active à celui chez les électrodes sans masse active. La capacité des électrodes augmente avec l'augmentation de la teneur en Sn dans la tige. Jusqu'au sixième cycle, la capacité des électrodes avec des tiges en plomb pur est la plus basse de toutes les autres électrodes. Par contre, les capacités des électrodes avec 2 et 5%, sont les plus élevées. Après le sixième cycle, la différence entre les capacités diminue progressivement jusqu'à l'obtention des fluctuations dans les valeurs. Sur toutes les figures est portée la valeur de la capacité spécifique à 50% d'utilisation de la masse active ($\delta=50\%\eta=0.12 \text{ Ah/g}$)

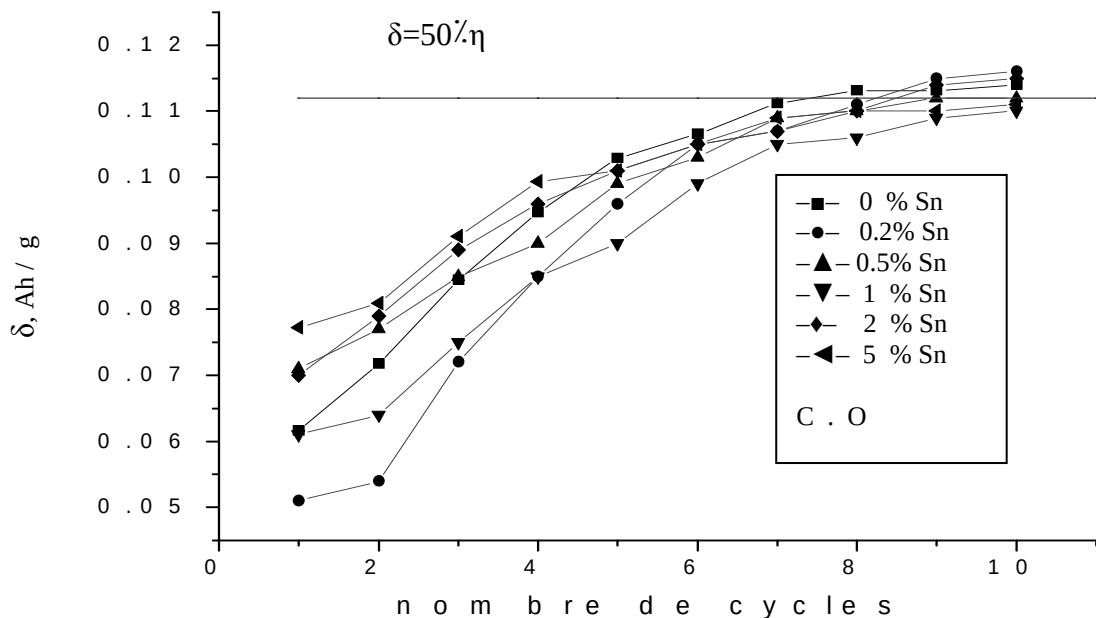


Fig.16. Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges subissant une oxydation de 150 heures contenant différents pourcentages de Sn.

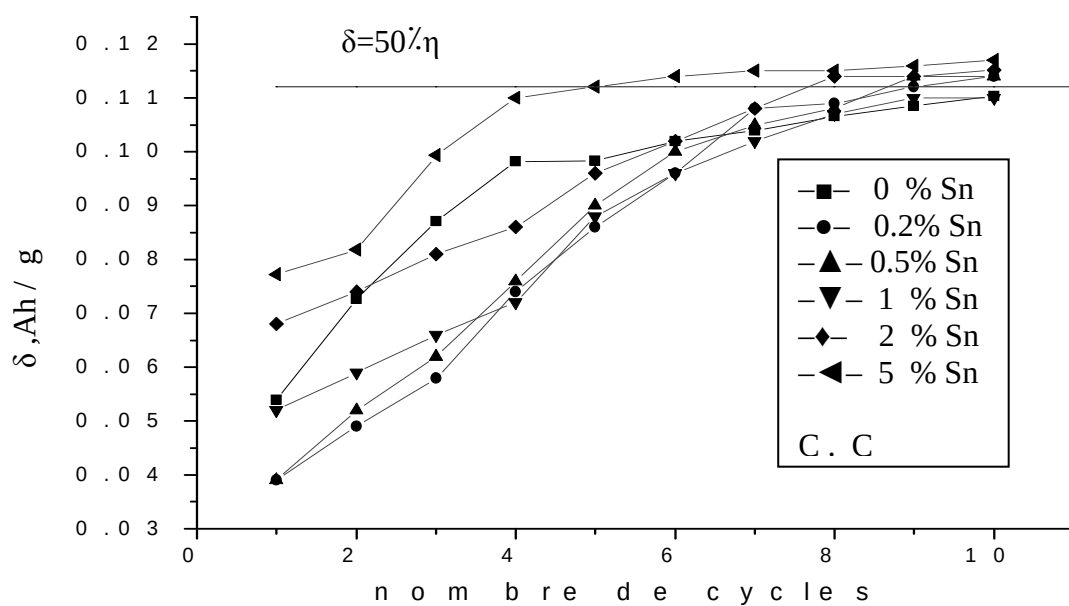


Fig.17. Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges subissant 15 cycles charge-décharge contenant différents pourcentages de Sn.

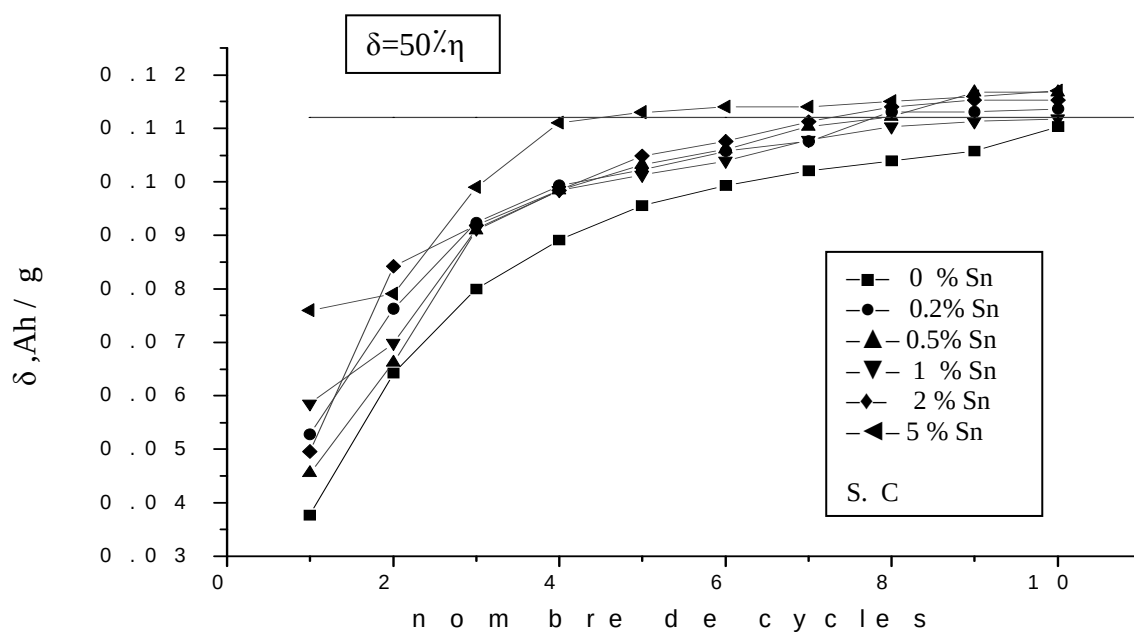


Fig.18. Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges sans couche de corrosion initiale contenant différents pourcentages de Sn

La masse active positive de toutes les électrodes tubulaires est constituée principalement de β - PbO_2 (distances réticulaires $d=2.79 \text{ \AA}$ et $d=3.50 \text{ \AA}$) et de petites quantités de α - PbO_2 ($d=3.12 \text{ \AA}$). Nous prenons en considération que la variété de β - PbO_2 .

Les intensités relatives des lignes caractéristiques $d=2.79 \text{ \AA}$ et $d=3.50 \text{ \AA}$ de la masse active des électrodes tubulaires obtenues sur les tiges oxydées 150 heures sont données respectivement sur les figures 19 et 20.

L'intensité relatives de la raie $d=2.79 \text{ \AA}$ diminue légèrement au cours des cycles de charges décharges chez toutes les électrodes contenant de 0 à 5% Sn. L'inverse automatiquement s'obtient avec l'autre raie ($d=3.50 \text{ \AA}$).

Au 3^{eme}, 6^{eme} comme au 10^{eme} cycles, l'étain n'a pratiquement aucune influence sur l'intensité relative des deux lignes caractéristiques. La différence n'excède pas 3-4%.

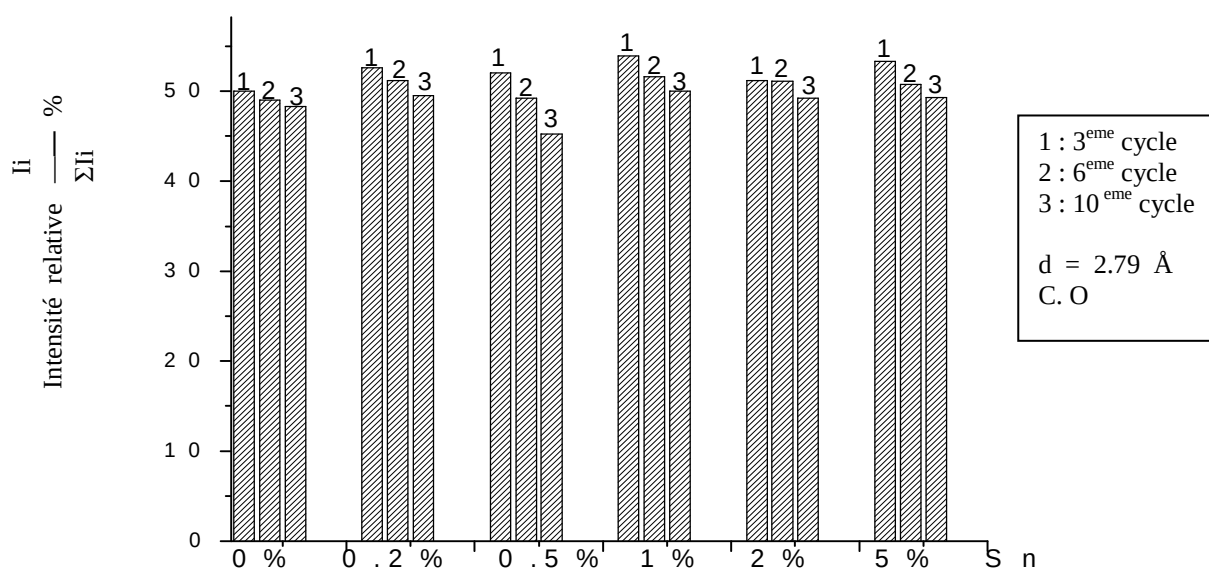


Fig.19: Relation entre l'intensité relative de β - PbO_2 ($d=2.79 \text{ \AA}$) de la masse active des électrodes tubulaires construite avec des tiges oxydées 150 heures et la teneur en Sn (%)

Les intensités relatives des lignes caractéristiques $d=2.79 \text{ \AA}$ et $d=3.50 \text{ \AA}$ de la masse active des électrodes tubulaires montées avec des tiges soumises à 16 cycles charge-décharge sont données respectivement sur les figures 21 et 22. Celles des mêmes raies de la masse active des électrodes tubulaires montées avec des tiges sans couche de corrosion sont données respectivement sur les figures 23 et 24.

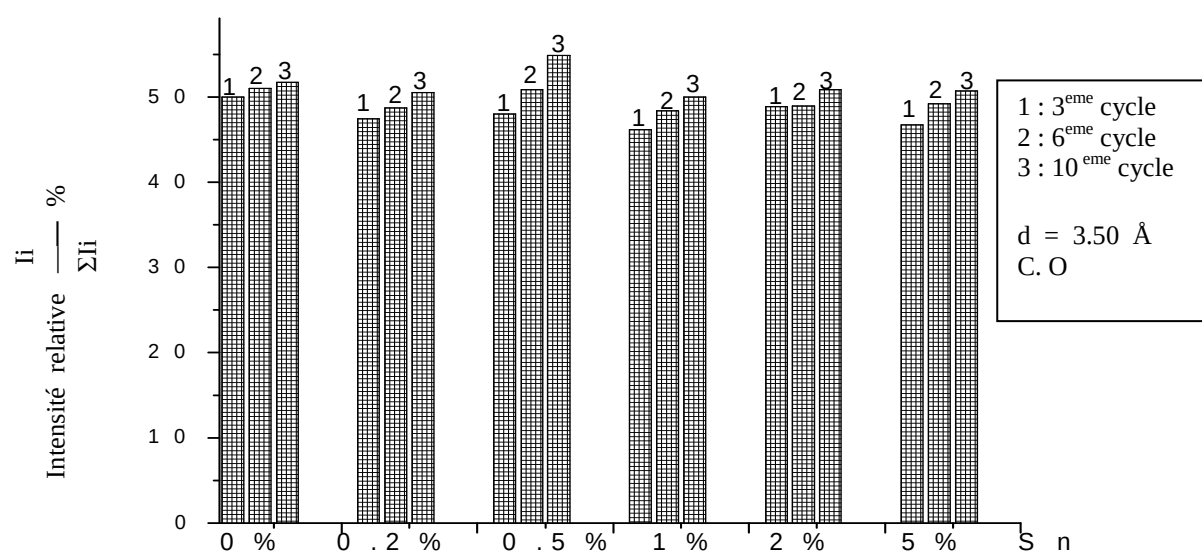


Fig.20: Relation entre l'intensité relative de $\beta\text{-PbO}_2$ ($d=3.50 \text{ \AA}$) de la masse active des électrodes tubulaires construite avec des tiges oxydées 150 heures et la teneur en Sn (%)

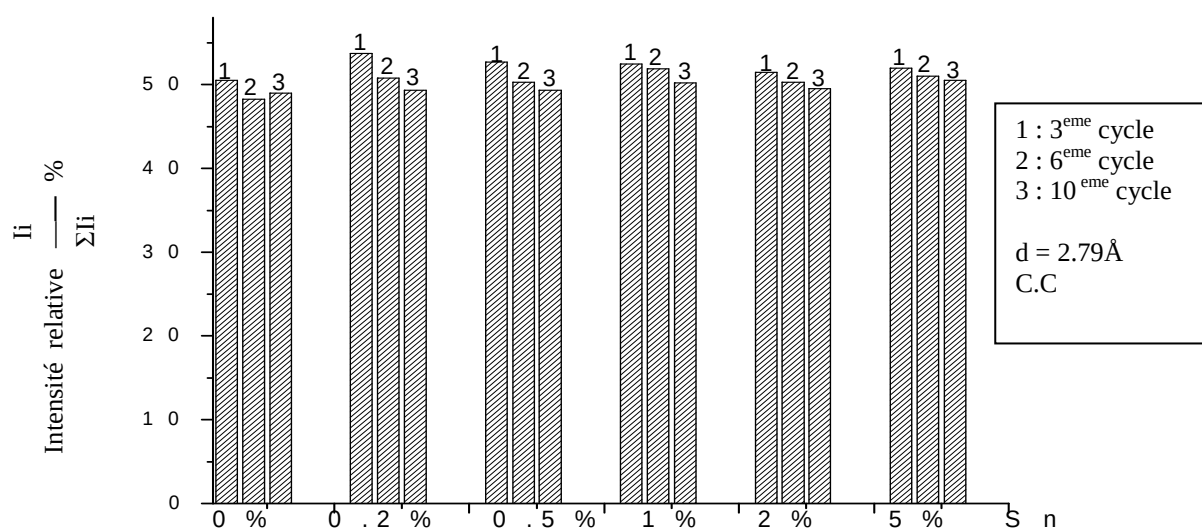


Fig.21: Relation entre l'intensité relative de $\beta\text{-PbO}_2$ ($d=2.79 \text{ \AA}$) de la masse active des électrodes tubulaires construite avec des tiges subissant 16 cycles de charges décharges et la teneur en Sn (%)

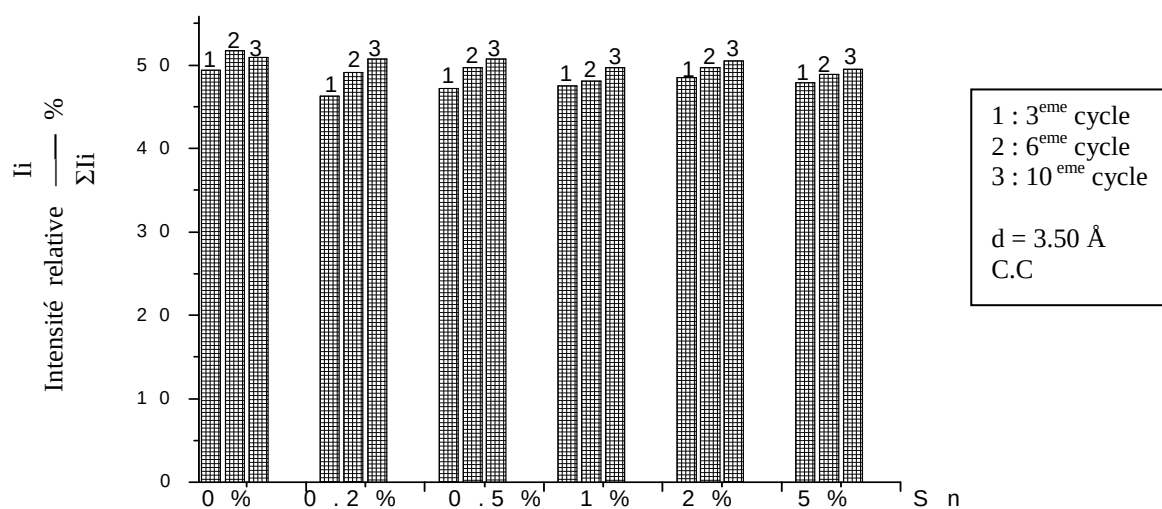


Fig.22: Relation entre l'intensité relative de $\beta\text{-PbO}_2$ ($d=2.79 \text{ \AA}$) de la masse active des électrodes tubulaires construite avec des tiges subissant 16 cycles de charges décharges et la teneur en Sn (%)

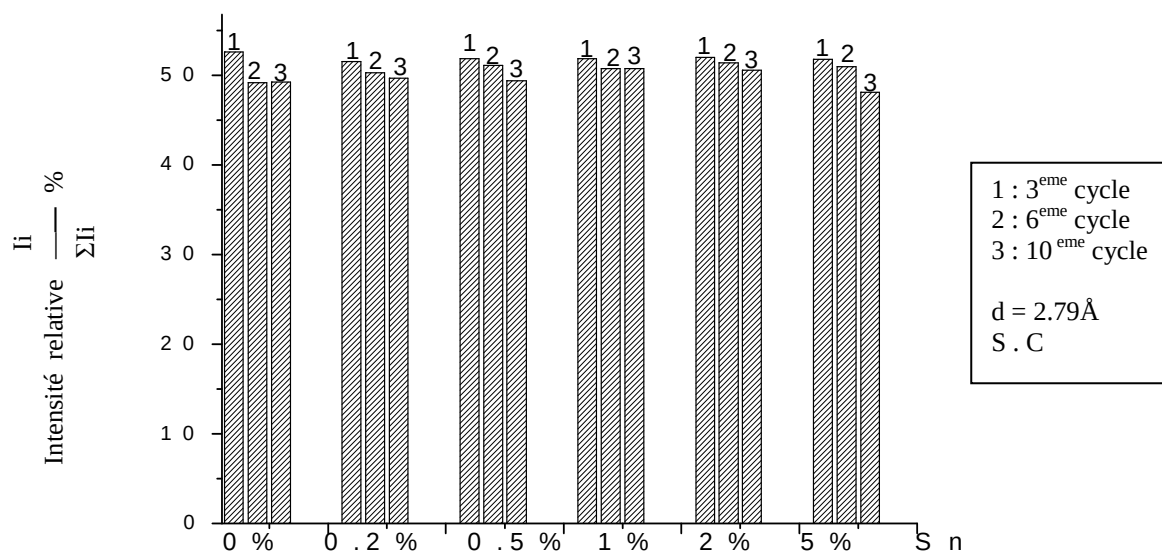


Fig.23: Relation entre l'intensité relative de $\beta\text{-PbO}_2$ ($d=2.79 \text{ \AA}$) de la masse active des électrodes tubulaires construite avec des tiges sans couche de corrosion et la teneur en Sn (%)

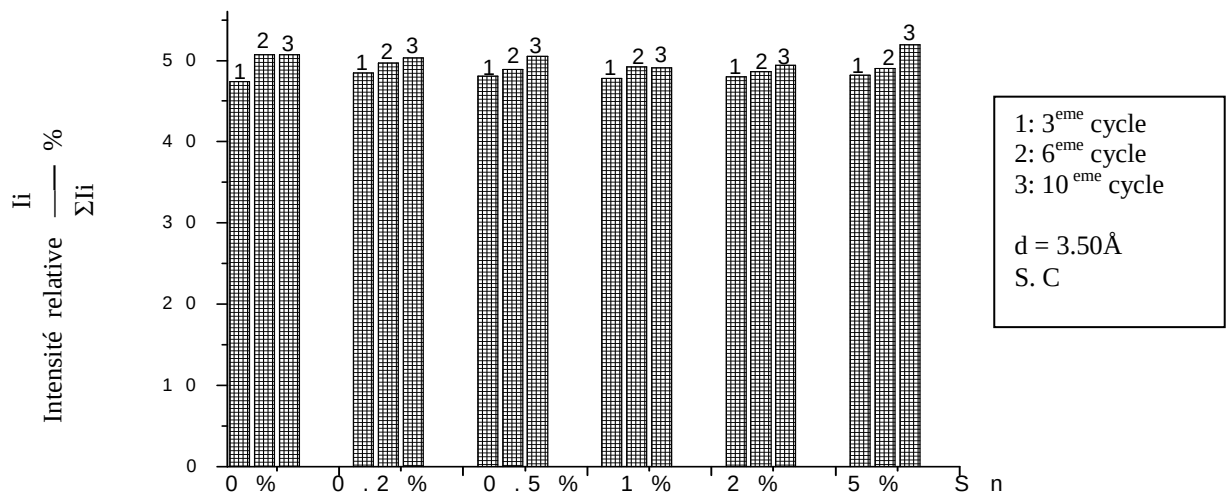


Fig.24: Relation entre l'intensité relative de $\beta\text{-PbO}_2$ ($d=3.50 \text{ \AA}$) de la masse active des électrodes tubulaires construite avec des tiges sans couche de corrosion et la teneur en Sn (%)

III.3. INFLUENCE DU MODE DE TRAITEMENT DES TIGES

Ces résultats peuvent être exposés d'une autre manière en élucidant l'influence de l'état de la tige avant montage des électrodes tubulaires.

Les résultats obtenus pour les électrodes tubulaires avec 0, 1.2, 0.5, 1, 2, et 5%Sn sont donnés respectivement sur les figures : 25, 26, 27, 28, 29.

De ces figures, on remarque que :

La capacité des électrodes montées avec tiges sans couche (tiges lisses) contenant 0.2%, 0.5% et 1% est plus grande que celle des tiges avec couche passivée .ces dernières par contre, possèdent des capacités plus grandes que celles des électrodes avec couche obtenue après 15 cycles de charge-décharge surtout entre le premier et le sixième cycle. Après le sixième cycle, la différence entre elles diminue jusqu'à presque égalité des capacités.

Cette remarque n'est pas valable pour les deux autres électrodes avec 2 et 5%. L'étain à des teneurs plus de 2% annulent l'effet obtenu par les trois modes de traitement des tiges. La capacité devient indépendante du mode de traitement des tiges pour les électrodes tubulaires.

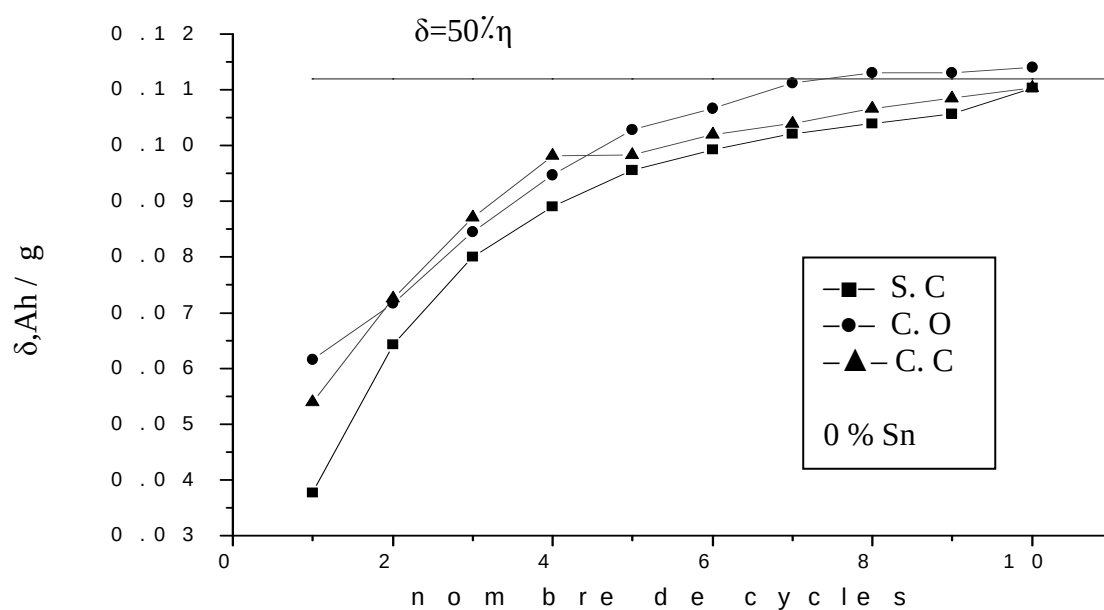


Fig.25: Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges fabriquées en Pb pur avec trois modes de traitement différents.

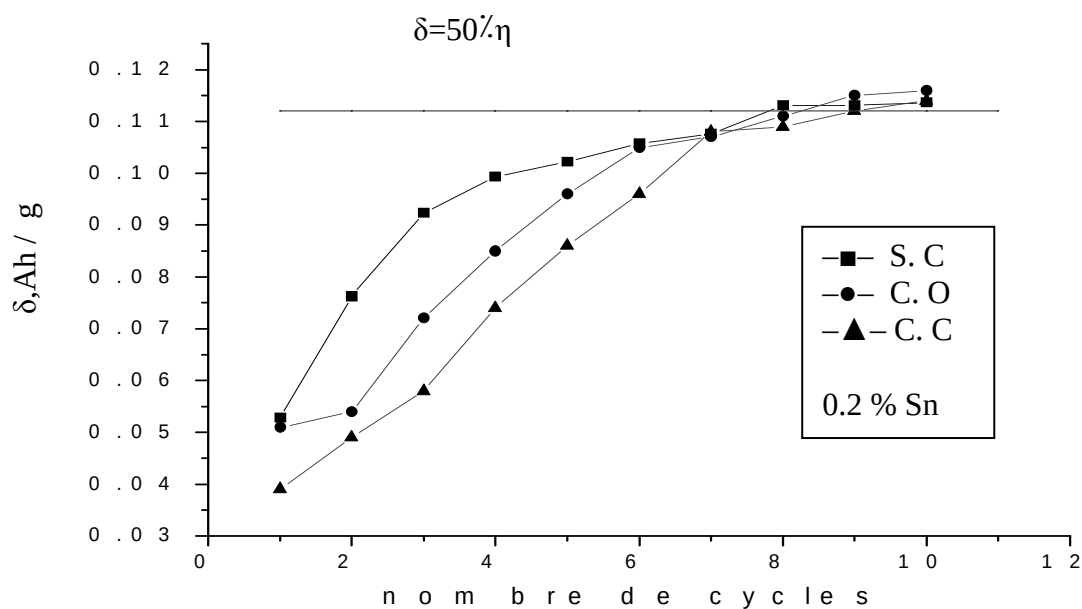


Fig.26: Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges fabriquées en Pb-0.2% Sn avec trois modes de traitement différents.

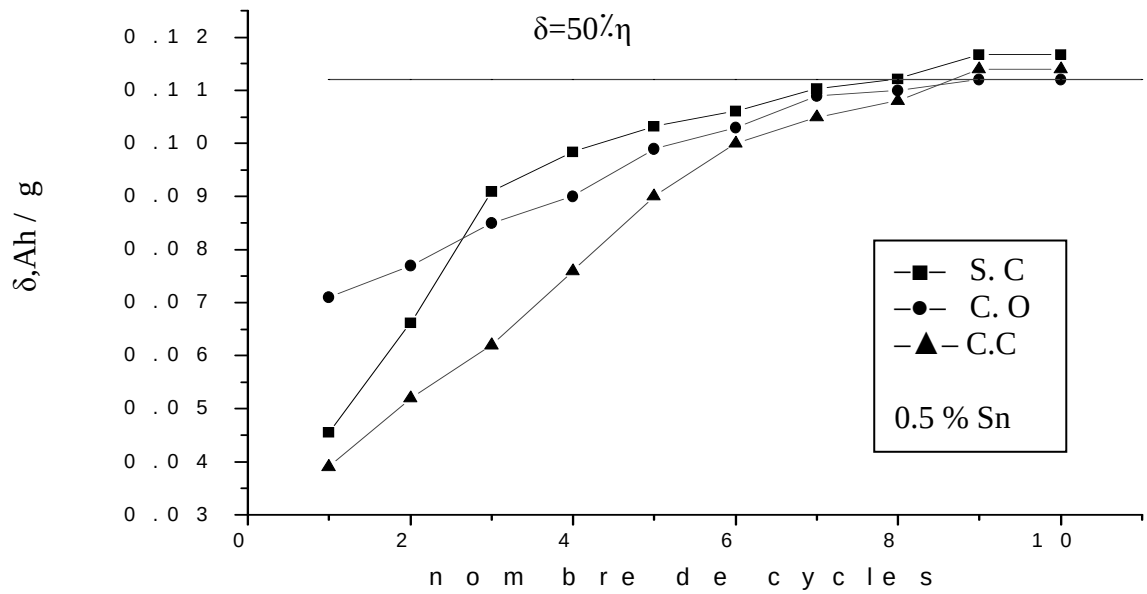


Fig.27: Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges fabriquées en Pb-0.5% Sn avec trois modes de traitement différents.

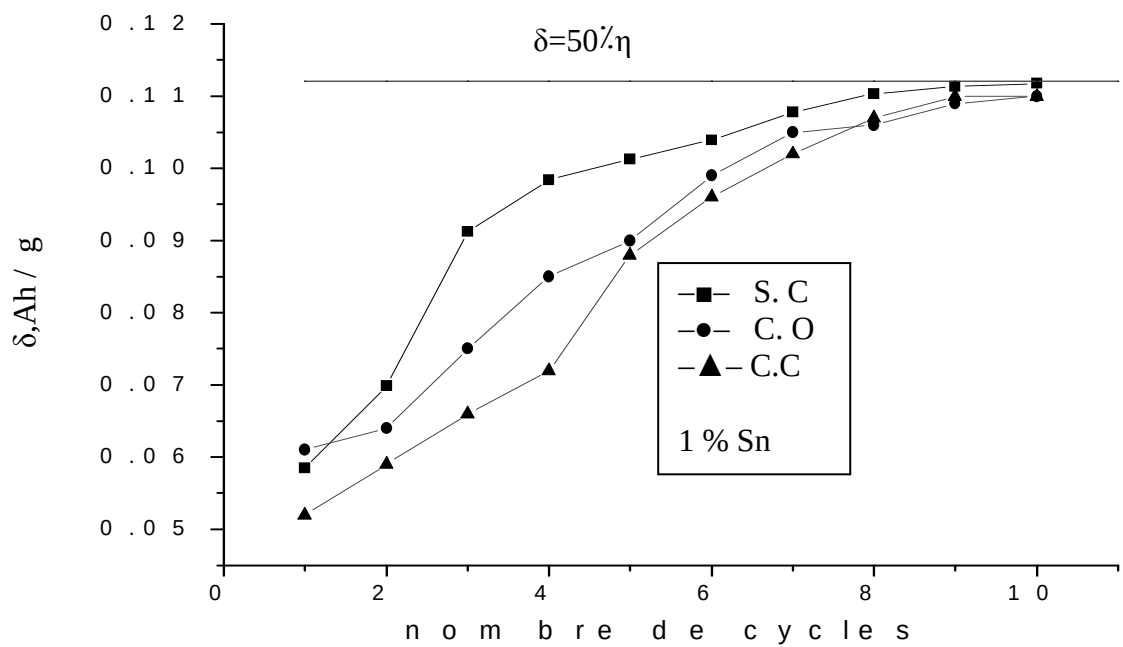


Fig.28: Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges fabriquées en Pb-1% Sn avec trois modes de traitement différents.

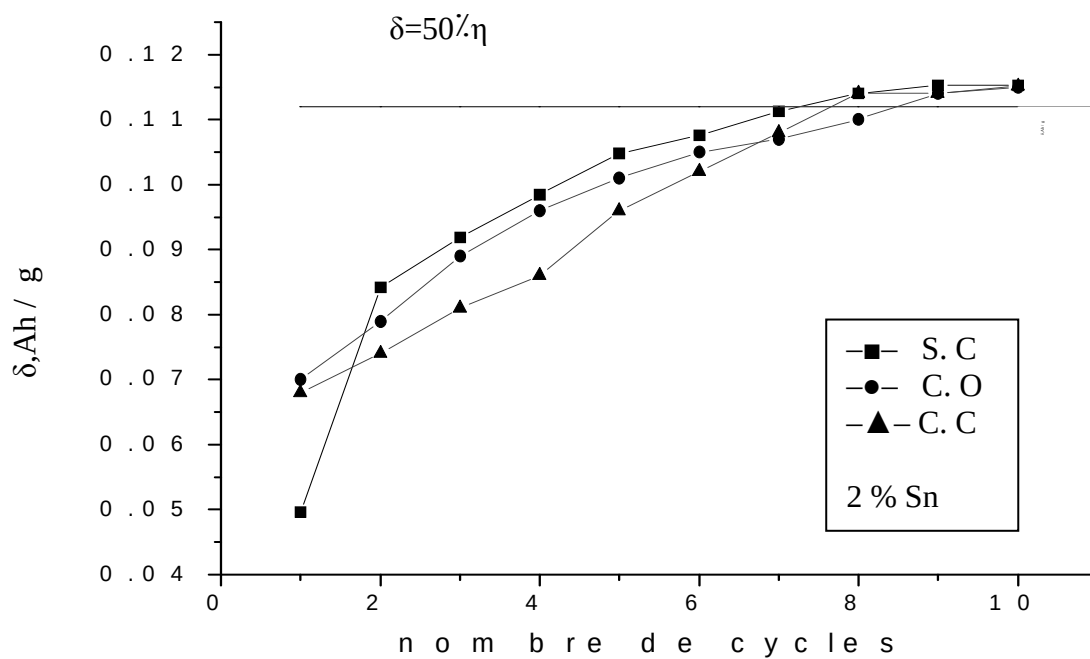


Fig.29: Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges fabriquées en Pb-2% Sn avec trois modes de traitement différents.

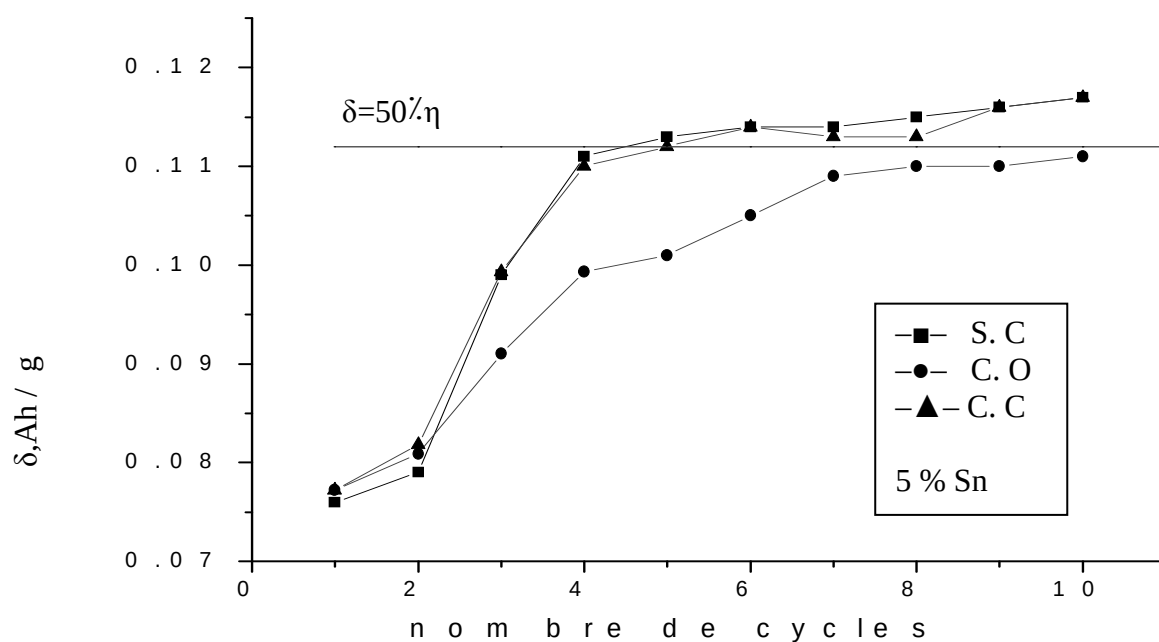


Fig.30: Relation entre la capacité spécifique et le nombre des cycles pour des électrodes tubulaires avec tiges fabriquées en Pb-5% Sn avec trois modes de traitement.

Si on superpose les graphes des intensités relatives des deux raies de la masse active de toutes les électrodes pour les trois modes de traitement des tiges avec lesquelles sont construites les électrodes tubulaires, on ne constate aucune différence dans les valeurs. Cela signifie que l'étain introduit comme alliage de la grille ne joue aucun rôle sur la cristallinité de la variété β - PbO_2 tandis qu'il diminue fortement la variété α - PbO_2 dans la masse active des électrodes tubulaires contrairement à la masse active de la couche de corrosion où il influe inversement.

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur la fig.31 est représenté le schéma d'une électrode tubulaire au niveau microscopique après sa construction.

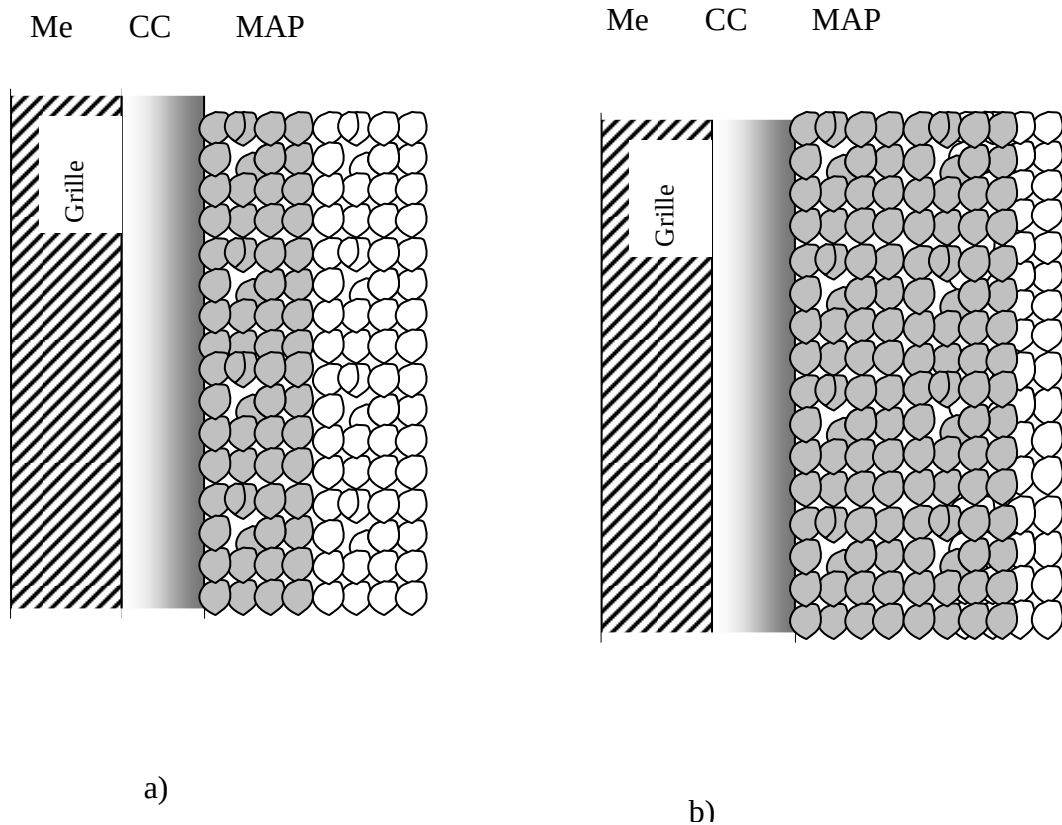


Fig.31: Schéma d'une électrode tubulaire au niveau microscopique après sa construction.

On désigne par Me la tige métallique, par CC couche de corrosion et par MAP les agglomérats de la masse active positive. La surface des particules des agglomérats de CC et MAP est hydratée. Ces particules dans la zone de leurs contact forment une zone hydratée (gélatine) commune. La conductibilité électrique de cette zone déterminera le passage de courant entre l'une et l'autre particule. Seulement une partie des particules de la masse active est en contact avec la CC. Ils forment des zones gélatines communes entre MAP et CC.

La détermination de la capacité de l'électrode tubulaire se fait en déchargeant cette

dernière avec un courant constant en notant le temps écoulé jusqu'à ce que le potentiel de cette électrode atteigne 0 mV par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄. La capacité spécifique est alors égale à :

$$\gamma = I \cdot t / p$$

I est l'intensité de courant de décharge ; p est le poids de la masse active ; t est le temps de décharge. t est une fonction de la polarisation ($\Delta\phi_p$). Elle est égale à la somme des polarisations des différents éléments électrochimiques et des contacts entre eux ainsi que la polarisation de la réaction électrochimique ($\Delta\phi_p$)_{R.E} et la polarisation de transport des ions dans les pores de l'électrode ($\Delta\phi_{EL}$).

$$(\Delta\phi_p) = (\Delta\phi_{M/CC}) + (\Delta\phi_{CC}) + (\Delta\phi_{CC/MAP}) + (\Delta\phi_{Agg}) + (\Delta\phi_{RE}) + (\Delta\phi_{EL})$$

$\Delta\phi_{M/CC}$ = polarisation de l'interface métal/ couche de corrosion.

$\Delta\phi_{CC}$ = polarisation de la couche de corrosion elle même.

$\Delta\phi_{CC/MAP}$ = polarisation de l'interface couche de corrosion/ masse active.

$\Delta\phi_{Agg}$ = polarisation lors de passage du courant à travers l'interface entre les particules de PbO₂ ou à travers les agglomérats de squelette de la masse active.

Il est connu que la réaction électrochimique a en lieu avec de très petites polarisations, c.à.d. $\Delta\phi_{RE} \rightarrow 0$. L'électrode est très poreuse cela veut dire ; $\Delta\phi_{EL} \rightarrow 0$.

PbO₂ de la couche de corrosion a un coefficient stœchiométrique n (PbO_n) plus grand que 1.5, ce qui signifie que sa conductivité est de l'ordre de 10² S.cm⁻¹, mais pendant la décharge, le PbO se forme dans la couche de corrosion diminuant sa conductivité.

Donc, on peut admettre que :

$$(\Delta\phi_p) \approx (\Delta\phi_{CC}) + (\Delta\phi_{CC/MAP}) + (\Delta\phi_{Agg})$$

$$\text{Où } \Delta\phi_{Agg} = \Delta\phi_{Ag/Ag} + \Delta\phi_{ZCG}$$

$\Delta\phi_{Ag/Ag}$ est la polarisation des zones gélaites (hydratées) qui se trouvent en contact entre les particules de PbO_2 , $\Delta\phi_{ZCG}$ représente la polarisation des zones cristallines des agglomérats eux mêmes. Comme les cristaux de PbO_2 ont des propriétés des semi-conducteurs avec une conductivité métallique, leur polarisation est très petite.

$$\Delta\phi_{ZCG} \ll \Delta\phi_{Ag/Ag}$$

Cependant, la polarisation $\Delta\phi_p$ de l'électrode tubulaire se détermine au début des cycles charges décharges par :

$$(\Delta\phi_p) \approx (\Delta\phi_{CC}) + (\Delta\phi_{CC/MAP}) + (\Delta\phi_{Agg})$$

Le but essentiel de présent mémoire, est l'étude de l'influence de l'étain sur les variétés α et β - PbO_2 et leur relation avec les trois polarisations ci-dessus qui sont l'origine de la diminution précoce de la capacité.

Dans le cas général, la capacité spécifique de l'électrode tubulaire est en fonction des paramètres suivants : d, z, CC, additifs dans la grille, la masse active et dans l'électrolyte.

Où d est la densité de la masse active positive, z est le nombre de cycles

Dans notre cas, elle est en fonction des paramètres suivants :

$$\gamma = f(z, CC, MAP, Sn)$$

CC est la couche de corrosion. Elle a une influence sur la capacité par sa conductibilité, ses propriétés électrochimiques et sa composition chimique.

La capacité de l'électrode durant les premiers (1^{er} 2^{eme} cycles) sera fonction du nombre de ces particules qui ont un contact avec la couche de corrosion et de la CC elle-même fig.31a. Donc, la capacité dépend de la conductibilité des zones hydratées de la zone de contact CC/MAP.

Cela se manifeste au premier cycle chez les électrodes tubulaires avec des tiges exposées à 16 cycles de charges décharges, avec des tiges oxydées 150 heures et avec des

tiges sans couche de corrosion fig.16-18. Les capacités de toutes les électrodes tubulaires construites avec des tiges sans couche de corrosion se rapprochent l'une de l'autre. La différence entre elles augmente dans le cas des électrodes tubulaires construites avec des tiges oxydées, pendant 150 heures et devient encore plus grande chez les électrodes tubulaires construites avec des tiges exposées à 16 cycles de charges décharges.

Si l'on considère que le nombre de particules de la masse active qui participent à la décharge est le même pour toutes les électrodes (densités de masses égales), cette différence est attribuée uniquement aux propriétés de la couche de corrosion. La couche de corrosion des électrodes avec des tiges sans couche de corrosion fig.18 est identique. L'étain n'a aucune influence. Par contre, chez les électrodes avec des tiges oxydées 150 heures, l'étain joue son rôle sur la capacité (fig.16) suite à l'augmentation de la conductivité électronique de la couche de corrosion. L'effet de l'étain devient plus marqué chez les électrodes avec des tiges exposées à 16 cycles de charges décharges. Cela est dû probablement à l'augmentation de l'étain dans la couche de corrosion des électrodes avec des tiges exposées à 16 cycles de charges décharges plus que dans la couche de corrosion des électrodes avec des tiges oxydées 150 heures.

Nous pouvons dire encore qu'au premier cycle, l'étain diminue la polarisation de la couche de corrosion des électrodes tubulaires. La capacité des électrodes soit avec tiges exposées à 16 cycles de charges décharges, soit avec des tiges oxydées 150 heures augmente avec l'augmentation de la teneur d'étain.

Chez les électrodes lisses de l'étain oxydées 150 heures comme chez celles qui ont été exposées à 16 cycles de charges décharges, l'étain augmente l'intensité de $\alpha\text{-PbO}_2$ ($d = 3.12 \text{ \AA}$) mais la couche de corrosion du dernier type d'électrodes possède $\beta\text{-PbO}_2$ tandis que la couche de corrosion du premier type d'électrodes possède des quantités infinitésimales de $\beta\text{-PbO}_2$.

L'absence de $\beta\text{-PbO}_2$ dans la couche de corrosion des électrodes lisses oxydées 150 heures est confirmée par Miraglio et al. [145], lors d'une oxydation potentiostatique à 1.5 V des électrodes contenant de l'étain. L'existence de $\beta\text{-PbO}_2$ qui augmente la capacité des électrodes est due au régime de traitement de ces électrodes.

Du 1^{er} au 6^{eme} cycle, on constate une divergence entre les capacités des électrodes avec des tiges sans couche de corrosion et une approche de celles des électrodes avec des tiges oxydées 150 heures et des tiges exposées à 16 cycles de charges décharges. Cela peut être

expliqué comme suite:

Chez les électrodes avec des tiges sans couche de corrosion pendant les cycles des charges décharges, une couche de corrosion se forme sous la MAP. Cette couche ressemble à celle de la fig.12 épaisse chez les tiges 0-1% et fine chez 2-5% et il s'ajoute à cela, la participation d'un nombre plus grand de particules. La polarisation $\Delta\phi$ diminue chez des électrodes avec des tiges exposées à 16 cycles de charges décharges et des électrodes avec des tiges oxydées 150 heures, un nombre de particules plus grand s'ajoute à la participation de l'augmentation de la capacité et l'étain devient moins influant fig.31b

$$\Delta\phi_p = f(\text{CC}, \text{MAP})$$

Après 10 cycles, la capacité de l'électrode tubulaire sera déterminée par la conductibilité des zones de contact des particules de la MAP entre eux fig.31b. Par conséquent, la capacité de l'électrode tubulaire peut être utilisée comme un jugement indirect des résistances des zones interfaciales CC/MAP entre les particules de la MAP et CC.

Nous pouvons dire que l'étain influe considérablement sur la morphologie et la conductivité de la couche de corrosion. Il diminue la polarisation dans la couche de corrosion, de l'interface CC/MAP et entre les zones amorphes des agglomérats. Il augmente $\alpha\text{-PbO}_2$ dans cette couche des électrodes soumises à une oxydation continue (150 heures) et celle des électrodes cyclées. Son effet sur la polarisation est dû probablement à la formation des oxydes conducteurs comme il a été annoncé par quelques auteurs.

Dans un travail et suite à une oxydation potentiostatique dans le domaine de potentiel de l'électrode Pb/PbO/PbSO₄, Rocca et al. [144] ont divisé les alliages Pb-Sn en trois groupes:

i)- alliages contenant 0.25 à 1%Sn en poids.

D'après Rocca et al. [144], la couche de passivation est composée essentiellement d'une couche épaisse et dense $\alpha\text{-PbO}$ ayant la même quantité en étain que dans la grille.

El Ghachcham et al. [150] et Steyer [151] confirment que l'étain dans l'oxyde est essentiellement oxydé en ions Sn^{4+} . En outre, l'épaisseur de la couche PbO augmente avec l'augmentation de la teneur en Sn dans la grille et cette couche devient électriquement

isolante. D'après [12, 127], l'accroissement de PbO résulte d'une migration d'état solide des ions O^{2-} . Si les interstitiels des ions O^{2-} sont les défauts essentiels dans le PbO [152], la présence des cations Sn^{4+} provoque une augmentation des défauts interstitiels, ainsi qu'une augmentation de la vitesse de croissance de PbO.

ii)- Alliages contenant plus de 1% Sn

Lorsque la solution solide contient plus d'étain ($1 < Sn < 1.5\%$), la croissance de PbO diminue progressivement due à la précipitation d'un oxyde d'étain dans les joints des grains de PbO, par conséquent la conductivité électronique de l'oxyde augmente.

Dans ce cas, la teneur en étain trouvée dans cet oxyde est proche de celle présente dans la grille. En outre, l'étain provoque la formation des ions Pb (IV) comme a été déjà noté par quelques auteurs [132] et améliore sa conductivité électronique. D'autre part, des analyses par MET et Mossbauer ont révélé la ségrégation des espèces de Sn(IV) dans les joints des grains de l'oxyde [150, 151] probablement comme un des trois oxydes conducteurs suivants : SnO_2 , Pb_2SO_4 [153], $Pb_{1-x}Sn_xO_2$ (solution solide PbO_2-SnO_2) [18, 154]. Par conséquent, lorsqu'une quantité suffisante d'oxyde conducteur se précipite dans les joints des grains, la couche est court-circuitée. Cela diminue le champ électrique interne qui est la force motrice de la croissance de l'oxyde, conduisant par la suite à l'augmentation de l'épaisseur de la couche PbO.

iii) - alliages riches en Sn contenant plus de 2%

La structure métallographique de ce type d'alliages est différente due à la précipitation de la phase β -Sn. Cependant ces précipités sont rapidement solubles dans l'acide sulfurique, l'étain superficiel reste suffisant pour stabiliser sous une couche superficielle de $PbSO_4$, un film d'oxyde mixte contenant les deux ions tétravalents de Pb et Sn.

Liu [155] et Hackney [156] ont mentionné que la diffusion de l'étain par les joints des grains dans les alliages Pb-Sn joue un rôle majeur dans la croissance/dissolution de la phase β -Sn dans la matrice métallique durant le cycle thermique

Donc, l'oxyde formé sur les alliages riches en Sn est un bon conducteur électronique et la croissance de Pb peut être complètement inhibée au détriment d'une couche conductrice constituée d'un oxyde riche $Pb^{IV}(Sn^{IV})$ comme une solution solide PbO_2-SnO_2 ($Pb_{1-x}Sn_xO_2$) [18, 154]

Pour des teneurs élevées en Sn, les alliages contiennent des précipités de β -Sn. L'étain diffuse dans l'alliage à travers les joints des grains, de la phase β -Sn à la surface. Là où il se forme un oxyde mixte $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ qui inhibe complètement la formation d'une couche épaisse et isolante PbO

CONCLUSION

Une électrode tubulaire a été construite pour l'étude de l'effet de l'étain introduit dans l'alliage de la grille de la plaque positive sur les variétés α et β -PbO₂ de la masse active de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. L'étude de ce même effet sur les deux variétés de la masse active de la couche de corrosion a été menée sur de simples électrodes (électrodes lisses).

Les résultats obtenus montrent que l'étain augmente la variété α -PbO₂ dans la couche de corrosion des électrodes oxydées pour un temps de 150 heures ainsi que dans celle des électrodes soumises à 16 cycles de charges décharges. L'étain diminue considérablement l'autre variété dans la couche de corrosion des électrodes oxydées pour un temps de 150 heures. Par contre, l'étain a un effet pratiquement faible soit à chaque cycle soit au cours des cycles.

Sur la masse active des électrodes tubulaires, l'étain favorise la formation de β -PbO₂. De rares quantités de α -PbO₂ sont remarquées. On note de plus, que l'étain n'a pas d'effet sur l'intensité relative de la variété β -PbO₂ au cours des cycles de charges décharges.

La capacité de toutes les électrodes tubulaires augmente durant les cycles de charges décharges avec l'augmentation de la teneur en étain dans l'alliage de la grille de la plaque positive. On obtient l'inverse chez les électrodes lisses. Cela prouve que l'étain diminue la corrosion de ces alliages.

Le mode de traitement des tiges destinées au montage des électrodes tubulaires n'a aucun effet sur l'évolution de la variété β -PbO₂. Son effet est remarqué sur la capacité des électrodes uniquement aux quelques premiers cycles.

L'étain joue un rôle très important sur l'augmentation de conductivité dans la couche de corrosion, l'interface: couche de corrosion/ masse active et entre les particules des agglomérats eux-mêmes. Son effet est dû probablement à la formation des oxydes conducteurs dans ces zones.

La présence de la variété cristallographique β -PbO₂ augmente la conductivité de la couche de corrosion des électrodes tubulaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M .Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Gauthiers-Villars, Paris, 1963, p. 485
- [2]. P. Ruetschi and R .T. Angstadt , J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 1323.
- [3]. S. C. Barnes and R. T. Mathieson, in D.H. Collins(ed.), Batteries 2, Pergamon Press,Oxford,1965,pp.41-52.
- [4]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 213 -220.
- [5]. J. J. Lander, J. Electrochem .Soc. ,103 (1956) 1.
- [6]. J. Burbank, J. Electrochem .Soc., 103 (1956) 87.
- [7]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 693.
- [8]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 396.
- [9]. P. Ruetschi and B. Cahan, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [10]. P. Ruetschi and B.Cahan, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 396.
- [11]. D. Pavlov, C. N. Poulieff, E.Klaya and N. Iordanov, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 316.
- [12]. D. Pavlov, Electrochim. Acta , 23 (1978) 845.
- [13]. D. Pavlov and N. Iordanov, J. Electrochim. Soc., 117 (1970) 1103.
- [14]. D. Pavlov and St.Ruevski, Electrochemical Power Sources, Praha Zari, Czechoslovakia, 1975, p. 69
- [15]. B. A .Thompson and R. L. Strong, J. Phys. Chem., 67 (1963) 594.
- [16]. D. Pavlov and St. Ruevski, CLEHIT, BAS, Sofia, Bulgaria, Lead-Acid Annual Report 1977.
- [17]. J. S. Anderson and M .Sterns, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 272.
- [18]. F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [19]. N. Kameyama and T. Fukumoto, J. Soc. Chim. Ind. Jap., 49 (1946) 1946.
- [20]. A. I. Zaslavskii, Yu. D.Kondrashov and S. S. Talkachev, Rappor. Akad. Nauk S.R, 75 (1950) 559.
- [21]. R. Bode and E. Voss, Z. Electrochem., 60 (1956) 1053.
- [22]. N. E. Bagshaw, R .L .Clare et B.Halliwell, J.Appl . Chem., 16 (1966) 180.
- [23]. J.. Carr and N.A. Hampson, Rev., 72 (1972) 679.
- [24]. S.S. Tolachev, Vestn. Leningr. Univ., 4 (1958) 152.
- [25]. J. Leciejewicz and I. Padlo, Naturwissenschaften,16 (1962) 372.

- [26]. P. D'Antonio and A. Santoro, *Acta Cryst.*, B36 (1980) 2394.
- [27]. L. Pauling and J.H. Sturdivant, *Z. Kristallchem.*, 68 (1929) 239.
- [28]. W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1076.
- [29]. C.W. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 664.
- [30]. K. Micka, M. Svata and V. Koudelka, *J. Power Sources*, 4 (1979) 43.
- [31]. D. Kordes, *Chem. Ing. Tech.*, 38 (1966) 638.
- [32]. S. M. Caulder and A. C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1546.
- [33]. P. Reinhardt, M. Vogt and K. Wiesener, *J. Power Sources*, 1 (1976) 127.
- [34]. D. Handtmann and K. Reuter, *Bosch. Techn. Ber.*, 2 (1967) 3.
- [35]. S. J. Bone and M. Fleischmann, *Direct Current* 1961, 6 (1961) 5
- [36]. Buström *Arkiv Kemi. Min. Geol.*, 20 A, (1945), Nr 11.
- [37]. T. Katz, *Ann. Chim.*, 5 (1950) 5.
- [38]. J. A. Duismann and W. C. Giaque, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 562.
- [39]. P. V. V. Rao and H. V. K. Udupe, *Electrochimica Acta*, 10 (1965) 651.
- [40]. G. Butler and J. L. Copp, *J. L. Chem. Soc.* (1956) 725.
- [41]. U. B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42.
- [42]. A. V. Pamfilov, E. G. Evasheva, *JFX*, 41 (1967) 5.
- [43]. W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 22.
- [44]. I. P. Shapiro, *Opt. I Spectrosc.*, 4 (1958) 256.
- [45]. A. I. Zaslavskii and S. S. Tolkachev, *Sov. J. Phys. Chem.*, 26 (1952) 743.
- [46]. J. Burbank, *NRL Report*, Washington, 1965.
- [47]. Ch. D. Hodman (ed), *Handbook of chemistry and Physics*, Chem. Rubber Publ., Cleveland, Ohio, (1962) p. 594.
- [48]. P. Ness, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 161.
- [49]. H. Bode, N. Penesar and E. Voss, *Chem. Ing. Tech.*, 41 (1969) 878.
- [50]. Le Blank, *Lehrbuch der Electrochimie*, (1. Auflage) 223.
- [51]. W. Feitknecht, A. Gauman, *J. Chem. Phys.*, 49 (1952) 135.
- [52]. Thirsk., Wunne-Jonnes, *J. Chem. Phys.*, 49 (1952) 131.
- [53]. Vaikova, Isaeva, Kabanov, *Rapport, Académie des Sciences, URSS.*, 143 (1962) 377
- [54]. M. Dasoyan and I. Aguf, "Théorie contemporaine des accumulateur au plomb"
Léningrad, (1975) 22.
- [55]. Ikari. Sh., Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc., Japan*, 28 (1960) 224.

- [56] Ikari Sh., Yoshizawa , E . Electrochem. Soc. , Japan , 29(1960)E , 138.
- [57]. Ikari Sh.,Yoshizawa , J . Electrochem. Soc . , Japan , 29(1961)E,186.
- [58]. D. Pavlov. Power Souces for Electric Vehicles, Eds. Mc Nicol,Rand D.,Elsevier,(1984)194.
- [59]. J.Burbank et A.Simon,J. Electrochem.Soc., 100 (1953)11.
- [60]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 49 (1952) 460.
- [61]. B. V. Krivolapova, Akad. Nauk USSR, Otd . Khim. Nauk, 1950 (1953) 539.
- [62]. J. Jmai, Metal Finish Soc. Japan, 10 (1959) 21.
- [63]. V. P. Machovets and A. Z. Lianders, JPX, 21 (1948) 441.
- [64]. D. Pavlov, M. Botton et M. Stoyanova, Publications de l'institut de chimie physique, Académie Bulgare des Sciences, B (1965) 55.
- [65]. M.P. J . Brennan, B. N. Stirrup et N. A. Hampson, J. Appl. Electrochem., 4 (1974) 49.
- [66]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 525.
- [67]. D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev and A. Nasalevska, J. Power Sources., 19 (1987) 15.
- [68]. D. Pavlov and I. Balkanov, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1830-1835.
- [69]. J. Yamashita, Y. Matsumaru, J. Appl. Electrochem. , 18 (1988) 595.
- [70]. D. C. Constable, J. Dardner, J. A. Hamilton, K. Harris, R. J. Hill, D. A. Rand, S. Swan and L. B. Zalcmann, ILZRO Project LE-290 progress Report N=6 (1982).
- [71]. P.T. Mosely, J. L. Hutchison and M. A.M. Bourk, J. Electrochem. Soc, 129 (1982) 876.
- [72]. A. C. Simon, P. D'Antonio, S. M. Caulder, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1451.
- [73]. J. D. Jorgensen, R. Varma, F. T. Rotella, G. Cook and N.P. Yao, DOE(USA) Conf-820508-10 (1983).
- [74]. R. J. Hill, Mat. Res. Bull. 17 (1982) 769.
- [75]. R. J. Hill. J. Power. Sources., 11 (1984) 19.
- [76]. K. Harris, R. J. Hill and D.A. J. Rand, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 474
- [77]. R. J. Hill and I. C. Madsen, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1486
- [78]. R. J. Hill and M. R. Houchin, Electrochim. Acta 30 (1985) 559.
- [79]. S. M. Caulder, J.S. Murday and A. C. Simon, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1515.
- [80]. R. Hill, A. M. Jessel, and I.C. Madsen, in " Advances in Lead-Acid Batteries'', (PV 84-14) K. R. Bullok and D. Pavlov, Editors, P.44 the Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1984).

- [81]. H. Bode, "Lead-Acid Batteries", R. J. Brodd and K. V. Kordesch, Translators, P. 252-255, The Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons, New York (1977).
- [82]. J.P. Pohl and H. Rickert, *Power. Sources.* 5 (1974) 15.
- [83]. J.P. Pohl and G.L. Schlectriemen, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 521.
- [84]. J. P. Pohl and S. Atlung, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 392.
- [85]. J.P. Pohl and S. Atlung, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 873.
- [86]. A. C. Simon and E. L. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 760.
- [87]. P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri and D. Weigel, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 54.
- [88]. P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri, *J. Solid State Chem.*, 52 (1984) 146.
- [89]. K. Fuchida, K. Oxada, S. Hattori, M. Kono, M. Yamane, T. Takayama, J. Yamashita and J. Nakayama, ILZRO Project LE-276 Rep. No.7 and 8, International Lead Zinc Research Organization, Research Triangle Park, NC, USA, 1982.
- [90]. T.G. Chang, in K. R. Bullock and D. Pavlov (eds.), *Proc. Symp. « Advances in Lead-Acid Batteries »*, Vol.84-14, Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ, 1984, pp.86-97.
- [91]. R.F. Nelson and D. M. Wisdom, *J. Power. Sources.*, 33 (1991) 165-185.
- [92]. U. Hullmeine, E. Voss and A. Winse *J. Power Sources.*, 30 (1990) 99-105.
- [93]. D. Pavlov, E. Bashtavelova, *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984) 1468-1476; 133 (1986) 241-248.
- [94]. D. Pavlov, I. Balkanov and P. Rachev, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2390-2398.
- [95]. J.S. Newman and C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 1183-1191.
- [96]. K. Micka and I. Rousar, *Electrochem. Acta*, 18 (1973) 629; 21 (1979) 921-930.
- [97]. J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 1112
- [98]. J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 765.
- [99]. E.T. Ritchie and J. Purbank, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 125-133.
- [100]. E.T. Ritchie and J. Purbank, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 299-305.
- [101]. A .F. Hollenkamp, *J. Power Sources.* 36 (1991) 567-585.
- [102]. A. Simon, *Batteries 2*, Perg. Press, Ny (1965) 63.
- [103]. T.Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1755.
- [104]. S.M. Caulder, A. C. Simon and J.T. Stemmle, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975)461- ; 122 (1975) 1640-1648.
- [105]. A.C. Simon, and S.M. Caulder, in D.H. Collins(ed.), *Power Sources*, 5, Academic Press, London, UK, 1975, p. 109-121.

- [106]. J.P. Pohl and H. Rickert, in D.H. Collins(ed.), Power Sources, 5, Academic Press, London, UK, 1975, p.15-21.
- [107]. G.P. Papazov, J.P. Pohl and H. Rickert, in D. H. Collins (ed.), Power Sources, 7, 1979, p. 37-43.
- [108]. J.P. Pohl, Prog. in Battery and Solar Cells, 5 (1984) 174-182.
- [109]. J.D. Jorgensen, R. Varma, F.J. Rotella, G. Kook and N.P. Yao, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1678-1681.
- [110]. R. J. Hill, D.A.J. Rand and R. Woods, in L.J. Pearce (ed.), Power Sources, 11, Int. Power Sources Symp. Committee, Leatherhead, UK, 1987, p. 103.
- [111]. N.J. Maskalick, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 19-30.
- [112]. S. Tudor, A. Weisstuch and S. H. Dowang, Electrochem. Technol., 3 (1965) 90-94; 4 (1966) 406-411; 5 (1967) 21-26.
- [113]. J.L. Weininger and E. G. Siwek, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 602-606.
- [114]. S. Hattori, Yamashita, M. Kano, M. Yamane, M. Nakashima and J. Yamashita, ILZRO Projects LE-253 and LE- 276, Annual Reports 1978 et 1979, International Lead Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC, USA.
- [115]. H. Nakashima and S. Hattori, Proc. Pb 80 Int. Lead Conf., Madrid, 1980, p. 80.
- [116]. D. Pavlov and R. Popova, Electrochim. Acta, 15 (1970) 1483-1491.
- [117]. P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 331-337.
- [118]. S. Kelly, N. Hampson, and K. Peters., J. Appl. Electrochem, 11 (1981) 595.
- [119]. Z. Takehara, J. Power Sources 85 (2000) 29.
- [120]. B. Culpin, A.F. Hollenkamp, D.A.J. Rand, J. Power Sources., 38 (1992) 63.
- [121]. E. Hamcenoja, T. Laitinen, G. Sundholm, A. Yli-Pentti Electrochim Acta 34 (1989) 233.
- [122]. F.A. Fleming, G.J. May, X. Muneret, White paper on the use of lead-tin alloys in VRLA batteries for extreme telecommunication applications.
- [123]. D. Pavlov, C. N. Pouliev, E. Klaja, N. Iordanov, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 359.
- [124]. D. Pavlov, Z. Dinev, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 855.
- [125]. K.R. Bullock, M.A. Buter, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1085.
- [126]. N. Stein, E. Rocce, R. Kleim, J.M. Lecuire, T. McRae, Electrochim. Acta. 44 (1998) 445.
- [127]. E. Rocca, J. Steinmetz, S. Weber, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 54.

- [128]. D.L. Douglas and G.W. Mao, in D. H. Collins(ed.), Power Sources, 4, Oriel Press Newcastle upon Tyne, 1973, p. 561-567.
- [129]. B.K. Mahato, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 365-370.
- [130]. S. Hattori, M. Yamaura, M. Kono, M. Yaman, H. Nakashima, J. Yamashita and J. Nakayama, ILZRO Project LE-276, Report No. 5, 1980.
- [131]. I. Peterson, E. Ahlberg, J. Power Sources., 91 (2000) 143.
- [132]. D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi, J. Electrochem.Soc., 136 (1989) 27.
- [133]. M. N.C. Ijomah, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 2960.
- [134]. M. Bojinov, K. Salvi, J. Electrochem. Soc 39 (1994) 719.
- [135]. P. Mattesco, N. Bui, P. Simon., J. Electrochem. Soc 144 (1997) 443.
- [136]. J. Hertz, C. Forniaseri, JP. Hilger, M. Notin, J. Power Sources., 46 (1993) 199.
- [137]. E. Rocca, Ph. D. Thesis, Nancy, France (1999)
- [138]. I.U.A.C., in: A.J. Bard, R. Parsons, Jordan (Eds) Standard Potentials in Standard Solutions Dekker Inc, 1985.
- [139]. H.K. Giess, in: K. R Bullock. D. Pavlov (Eds). Proceedings of Symposium on Advances in Lead–Acid Batteries. Vol 84-14 the Electrochemical Society. Pennington. NJ.USA 1984. P 2416.
- [140]. K.Takahashi. N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jinbo. J. Power Sources 30 (1999) 23.
- [141]. B.J. Carter, S.D. Stefano, L. Whitcanack, Ext. Abst. No. 94, Vol. 86-2, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1986, p.133.
- [142]. R.F. Nelson, D.M. Wisdom, J. Power Sources., 33 (1991) 165.
- [143]. D. Slavov, B.S. Haran, B.N. N. Popov. F. Fleming., Journal of Power sources 112 (2002) 199- 208
- [144]. E. Rocca, J. Steinmetz, Electrochimica Acta 44 (1999) 4611-4618.
- [145]. R. Miraglio, L. Abert, EI Ghachcham Amrani, J. Steinmetz, JP. Hilger., J. Power Sources 53 (1995) 53.
- [146]. E. Rocca, Ph. Steyer, J. Steinmetz, 4. Ulmer Electrochemische Tage, Tagungsband, 347 (1996).
- [147]. N.Bui, P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, J. Power Sources 67 (1997) 61

- [148]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja and N. Penazzi., J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 27-33.
- [149]. H. Doring, J. Garche, H. Dietz and K. Wiessener, J. Power Sources., 30 (1990) 41-46.
- [150]. A. El Ghachcham, Ph. Steyer, J. Steinmetz, P. Delacroix G. Le Caer, Power Sources 64 (1997) 35.
- [151]. Ph. Steyer, E. Rocca, J.P. Hilger, J. Steinmetz., Corrosion 98 Paper no.732 San Diego, CA (1998).
- [152]. D. Risold, J.I. Nagata, R.O. Suzuki, J. Phase Equilibria 19 (1998) 213.
- [153]. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, in: The American Ceramic, Inc (Ed), Phase Diagrams for Ceramists (1964).
- [154]. A. Czapla, M. Jachimowski, E. Kusior, J. Szczyrbowski, Phys. Status Solidi A 45 (1978) 537.
- [155]. Y.C. Liu, H.I. Aaronson, Acta Metall. 16 (1986) 1343.
- [156]. S.A. Hackney, F.S. Biancaiello, Scr. Metall. 20 (1986) 1417.