

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES
DEPARTEMENT CHIMIE

N° :



DOMAINE : SCIENCES DE LA
MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : Chimie des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par : -Mammeri Abdelmadjid

- Lounnes Riadh

Intitulé

**Etude électrochimique et caractérisation des
produits de corrosion formés à la surface des
alliages de plomb Pb-Sn en milieu acide
sulfurique**

Soutenu devant le jury composé de :

Berarma Khadidja	MC (B) Université de M'sila	Présidente
Bakour Zoulikha	MC (B) Université de M'sila	Rapporteur
Gharnout Zahia	MC (B) Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2020 /2021

Dédicaces

Au nom de dieu le miséricordieux

Le train de recherche a traversé de nombreux obstacles cependant, j'ai essayé de la surmonter régulièrement, grâce à Dieu Tout-Puissant.

A mes chers parents .

à mes amis

à mes professeurs.

*Remerciements spéciale à l'encadrement du département de la chimie l'encadreur **DR Bakour Zoulikha** et le chef de département **Pr Dakhouche Achour** et les pour leurs encouragement, soutien et support durant l'année.*

Qui a servi de support et d'humérus pour mener à bien cette recherche.

Sans oublier mon professeur encadré, qui avait un grand crédit après Dieu Tout-Puissant dans nos villes avec des informations précieuses.

- ♥ *À ma femme **S** , qui, sans ses encouragements constants et sa présence à mes côtés, n'aurait pas atteint cet endroit.*
- ♥ *A mes fleurs et mes foies, mes deux filles, **Sirine** et **Ranime***
- ♥ *A tous les proches*
- ♥ *et mes amies.*
- ♥ *A ma chère grand-mère, que Dieu ait pitié d'elle*

à tous.

Je leur donne Ce travail simple.

Nous demandons à Dieu Tout-Puissant de nous en faire profiter et de nous assurer le succès.

Riadh

Remerciements

AUX MEMBRES DE NOTRE JURY

Pour le grand honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.

A mon directrice de thèse : Madame **Zoulikha. Bakour**, MCB à l'Université de M'sila,

Nous tenons à vous remercier très sincèrement pour votre suivi sérieux, vos encouragements et vos conseils.

A mon Présidente DE jury Madame **Khadidja Berarma** MCB à l'Université de M'sila.

Nous vous remercions de l'honneur que vous nous avez fait en acceptant de présider notre jury. Nous vous remercions de votre enseignement et nous vous sommes très reconnaissants de bien vouloir porter intérêt à ce travail.

A mon examinateur, Mademoiselle **Zahia. Gharnout** MCB à l'Université de M'sila

Nous vous remercions de nous avoir honorés par votre présence. Nous vous remercions de votre enseignement et nous vous sommes très reconnaissants de bien vouloir porter intérêt à ce travail.

Sommaire

Introduction	1
Plomb et ses alliages	2
I.1. Le plomb	2
I. 1.2. Considérations Thermodynamique.....	3
1.3. Comportement Voltampèremétrique du plomb dans des solutions acides sulfurique.....	5
I. 1. 4. Résistance à la corrosion	6
I.1. 5. Spécifications de pureté pour le plomb utilisé dans l'industrie de la batterie	7
I.2. Les alliages de plomb	7
I.2. 1. Alliages plomb antimoine.....	8
I.2. 1. 1.Diagramme d'équilibre d'alliage Plomb-antimoine	8
I.2. 1. 2. Microstructure des alliages plomb-antimoine	11
I.2. 2. Alliages plomb calcium	12
I.2. 2. 2.Microstructure des alliages Pb-Ca	14
I.2. 3 1. Alliage Pb -Sn.....	14
I.2. 3. 2. Caractéristiques des alliages étain-plomb.....	16
I.2. 3. 3. Microstructure des alliages Pb-Sn	17
Les oxydes de plomb	18
II.1.les oxyde de plomb.....	18
II.1.1.Monoxyde de plomb.....	18
II.1.2. Minium Pb_3O_4	19
II. 1.3. Bioxyde de plomb PbO_2	20
II.2. Les Sulfate de Plomb [56].....	24
II.2.1. Sulfate de plomb ($PbSO_4$).....	24
II.2.2. Sulfate monobasique de plomb, PbO , $PbSO_4$ (1BS).....	24

II.2.3. Sulfate tribasique de plomb, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3BS).....	24
II.2.4. Sulfate tétrabasique de plomb, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4BS) ...	25
A. La corrosion.....	26
III.A.1.La corrosion des grilles	26
III.A.2.Caractéristiques de la couche de corrosion.....	29
III.A.3. Processus irréversibles dans la plaque positive, ayant lieu au cours de l'exploitation de l'accumulateur au plomb.....	30
III. A.4. Les paramètres qui influent sur la DPC	32
III.A.4.1. Additifs dans l'alliage de la grille	32
III.A.4.2. Densité de la masse active.....	32
III.A.4.3. Régime de charge et décharge.....	32
III.A.5. Conditions d'apparition de la DPC	33
III.A.6. Influence de différents additifs sur les caractéristiques de la couche de corrosion.....	33
III.A.6.1. Influence de l'étain.....	33
III.A.6.2. Influence de l'antimoine	35
B. LES ACCUMULATEURS AU PLOMB	36
III.B.1 Les différents constituants de la batterie au plomb :	36
III.B.2. Description des batteries au Plomb	36
III.B.2. 1. Electrodes positives	36
III.B.2.2. Electrodes négatives	36
III.B.2. 3. Séparateurs.....	37
III.B.2.4. Electrolyte.....	37
III.B.2.5.Expandeurs	37
III.B.3. Principe de fonctionnement de l'Accumulateur au plomb ouvert	38
III.B.3.1. Les principales réactions en charge-décharge :.....	39

III.B.3.2.Description qualitative des réactions en charge et décharge:	40
III.B.4. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb: ...	41
III.B.4.1.Préparation de la grille :	41
III.B.4.2.Préparation de l'oxyde:.....	42
III.B.4.3.Préparation de la pâte :	42
III.B.4.4.Mûrissage des plaques :.....	42
III.B.4.5.Formation des plaques :.....	43
III.B.5.Les caractéristiques électriques.....	45
III. B.5.1.Notion de capacité	45
III. B.5.2.Influence du régime de décharge.....	46
Conclusion	48
Références	49

Introduction

Introduction

Le plomb est l'un des métaux les plus courants en raison de sa facilité d'utilisation en raison de sa ductilité et de sa résistance aux facteurs de corrosion. Parmi les secteurs qui utilisent 75 pour cent des 2,5 millions de tonnes totales de plomb extraites chaque année se trouve le secteur des batteries au plomb utilisées dans les voitures et les appareils mobiles.

Le plomb pur n'est pas assez solide à lui seul pour tenir verticalement lorsqu'il est rempli d'oxyde. C'est pourquoi nous mélangeons d'autres métaux en petites quantités avec du plomb pour lui donner de la force et améliorer les performances électriques. Les plus célèbres de ces métaux sont l'antimoine, le calcium, l'étain et le sélénium.

Les alliages Pb – Sn, Pb – Sb et Pb – Ca – Sn sont couramment utilisés dans la production de grilles, de connecteurs, des bornes de connections et de pontets positifs et négatifs, à la fois des accumulateurs au plomb-acide hermétiques vanne (VRLA) et batteries de démarrage, d'éclairage et d'allumage (SLI) dans l'industrie automobile et les services de télécommunication. L'utilisation de Sb (par exemple, sur les grilles de batterie positives SLI), augmente la décomposition de l'eau par électrolyse en hydrogène et en oxygène pendant le processus de charge, entraînant une perte d'eau ou d'électrolyte. Les alliages Pb – Sn et Pb – Sn (Ca) ont un effet bénéfique sur la diminution de la décomposition de l'eau. Les alliages Pb – Sb se corrodent plus rapidement que les alliages Pb – Sn et Pb – Sn (Ca). Les effets d'addition du calcium sur les alliages à base de plomb ont été étudiés pour une large gamme de compositions d'alliages. Des additions de calcium dans la plage de 0,02 à 0,05% sont généralement effectuées afin d'améliorer les propriétés mécaniques résultantes. Cependant, en raison de sa ségrégation dans les joints de grains et aux régions interdendritiques, le calcium affecte considérablement la résistance à la corrosion correspondante dans le processus empilage / murissage. L'ajout de Sn dans la plage de 0,3 à 1,5% est couramment utilisé.

Dans notre travail, nous avons essayé de contribuer à l'étude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des alliages de plomb Pb-Sn Milieu acide sulfurique.

Pour cet effet nous avons consacré le premier chapitre aux les alliages de plomb. Le deuxième chapitre est les oxydes de plomb. Le troisième chapitre est la corrosion et les accumulateurs au plomb. Enfin nous terminons ce travail par une conclusion.

Chapitre I

Le Plomb et ses Alliages

Plomb et ses alliages

I.1. Le plomb

I. 1.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

Le plomb est un métal gris bleuté et matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. Les atouts de ce matériau sont sa température de fusion peu élevée (environ 327°C), sa stabilité sous irradiation, sa plasticité ainsi que son excellente résistance à la corrosion. Le plomb possède une bonne conductivité thermique et électrique (sa résistivité est de 20,65 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à (20°C) par contre ses faibles caractéristiques mécaniques peuvent être un obstacle à son utilisation. Il devient alors nécessaire de lui ajouter certains éléments pour produire un durcissement structural. Le tableau I. 1 représente les Principales propriétés physico-chimiques du plomb [1].

Tableau I. 1: Principales propriétés physico-chimiques du plomb.

propriété	Pb
numéro atomique	82
masse atomique (g/mol)	207.2
Structure électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Nombre d'isotopes naturels	4
L'énergie d'ionisation (KJ/mol)	
I	715.4
II	1450
III	3080.7
IV	4082.3
r II (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm)	119
r IV (rayon covalente) (pm)	146
r IV (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm)	78
électronégativité	1.9
Point de fusion (°C)	327
Point d'ébullition (°C)	1757
Densité (20 °C) (g/cm ³)	11.34
résistivité électrique ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	20.65
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin (nm)	a=0,4950
Coefficient de dilatation linéique (0-100°C) (K ⁻¹)	29,3x10 ⁻⁶

I. 1.2. Considérations Thermodynamique

Le plomb métallique est thermodynamiquement stable en présence des solutions aqueuses neutres ou alcalines. Dans les solutions acides, plomb doit décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène, mais ce processus est très lent en raison de surtension.

En règle générale, les équilibres de réaction de l'électrode dans le système Pb (II) / Pb sont atteints rapidement ; par conséquent, les valeurs des potentielles pour les systèmes de plomb, mesurée dans des conditions bien choisis, devraient apporter des résultats précis. Les potentiels obtenus pour différents systèmes de plomb dans des solutions aqueuses rapportés par la littérature sont listés dans les tableaux I.2 et I.3 [2].

Tableau I.2 : Les potentiels standard de système Pb (II) / Pb donné par rapport à ENH

Réaction	E° (V)
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	-0.125
$Pb + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	0.277
$Pb + H_2O \rightarrow PbO_{red} + 2H^+ + 2e$	0.248
$Pb + 2OH^- \rightarrow PbO_{red} + H_2O + 2e$	-0.580
$Pb + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2 + 2e$	-0.268
$Pb + HPO_4^{2-} \rightarrow PbHPO_4 + 2e$	-0.465
$Pb + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3 + 2e$	-0.509

Tableau I.3: Les potentiels standard de système Pb (IV) / Pb (II) donnée par rapport à ENH

Réaction	E° (V)
$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	1.698
$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow \beta PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	1.69
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + 4H^+ + 2e$	1.468
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow \beta PbO_2 + 4H^+ + 2e$	1.460
$Pb^{2+} \rightarrow +Pb^{4+} + 2e$	1.69
$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightarrow Pb_3O_4 + 8H^+ + 2e$	2.094

Les réactions indiquées dans les tableaux.I. 2 et I.3 et plusieurs autres ont été utilisés pour construire les diagrammes de Pourbaix «diagramme potentiel / pH » (voir figure I.1) [3]. Ces diagrammes pour le plomb dans des solutions contenant des ions de sulfate sont présentés dans la figure I.2 [4]. Dans ce dernier cas, à $2 < \text{pH} < 8$ la couche de passivation de PbSO_4 est formée sur la surface Pb, et à pH plus élevé dans cette couche les composés PbO , PbSO_4 , 3PbO . PbSO_4 et PbO étaient également présents. Le produit final de l'oxydation de toutes ces phases est PbO_2

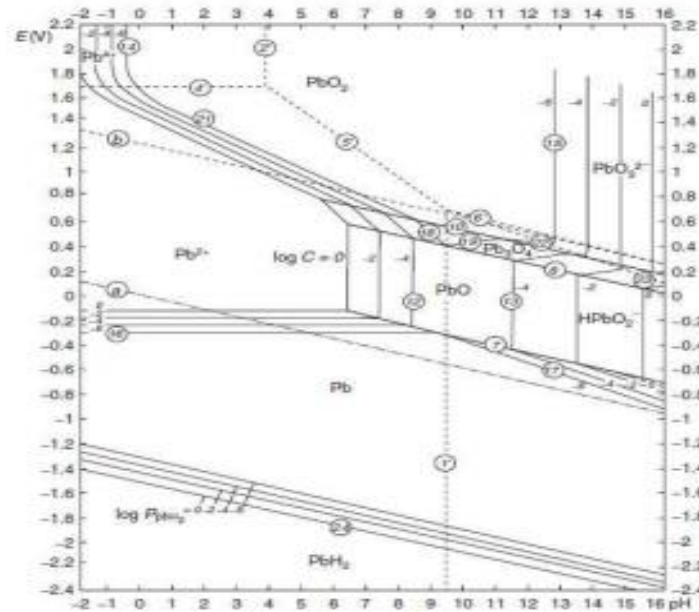


Figure I.1 : Diagramme de l'équilibre Potentiel-pH pour le système Pb/H₂O à 25 ° C. [4].

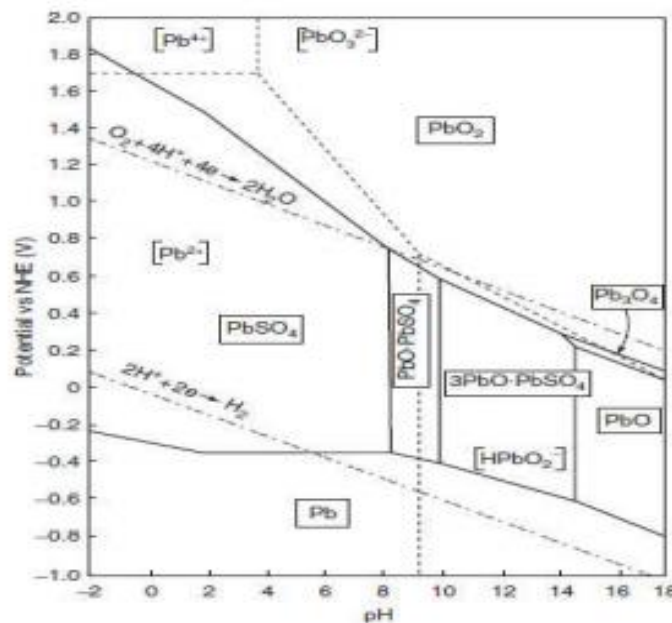


Figure I.2: Diagramme Potentiel-pH de plomb en présence des ions de sulfate à 25 °

Le potentiel des couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, qui existe dans l'accumulateur au plomb, est d'environ 0.47V plus positif que le potentiel de la réaction de l'oxygène, PbO_2 doit être instable dans l'eau. Cependant, la décomposition de l'eau est très lente à cause de surtension d'oxygène élevée sur PbO_2 et protection du PbO_2 par les ions ou les films adsorbés de sulfate. En fait, la stabilité de PbO_2 dans H_2SO_4 est très élevée. Plomb (II) forme divers complexes dans des solutions aqueuses [5]

1.3. Comportement Voltampèremétrique du plomb dans des solutions acides sulfurique

Grâce à des applications évidentes dans les batteries au plomb-acide, caractéristiques voltamétriques de plomb dans des solutions d'acide sulfurique sont très importants. Typiquement, courbes voltammétriques de plomb, limité par des processus d'évolution hydrogène et d'oxygène, présentent plusieurs pics; un exemple est présenté sur la figure I.3 avec les pics suivants [6]:

- (a) oxydation de Pb à PbSO_4 ,
- (b) le dégagement d'oxygène,
- (c) oxydation de PbSO_4 à PbO_2 (habituellement la forme β),
- (d) réduction de PbO_2 à PbSO_4 ,
- (e) oxydation de Pb à PbO,
- (f) réduction de PbO à Pb,
- (g) réduction de PbSO_4 à Pb,
- (h) dégagement d'hydrogène

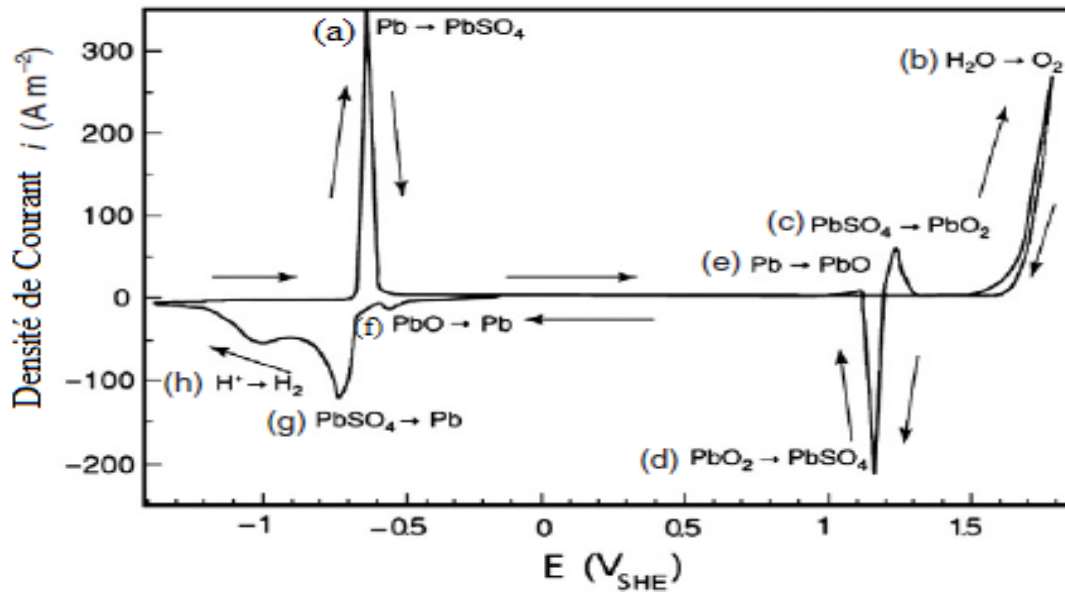


Figure 1.3: Voltammogramme pour l'électrode de Pb dans 4.5 mol/l H_2SO_4 à 25 °C, [6].

La couche interne PbO est formée à cause de l'imperméabilité de la couche PbSO₄ pour les ions SO₄²⁻. Les ions Pb²⁺, OH⁻ - Seulement peut se déplacer à travers ce film, par balayage anodique, les ions H⁺ peuvent s'écouler à partir du site réactionnel en solution, résultant en l'augmentation de pH proche de la surface d'électrode. Avec l'augmentation de la concentration de H₂SO₄, la couche de sulfate de plomb est plus compacte et l'accès des ions de l'électrolyte de la couche interne est gêné. Un trait caractéristique, qui n'est pas très clair, est la présence d'un petit pic anodique situé à proximité de la pointe (d). L'explication la plus probable est basée sur une large augmentation du volume molaire accompagnant le pic de réduction (d): à partir de 25 cm³ mol⁻¹ pour β-PbO₂ à 48 cm³ mol⁻¹ pour PbSO₄. Résultant dans les fissures du film sur la surface de l'électrode [6]

I. 1. 4. Résistance à la corrosion

Le plomb résiste très bien à l'action des acides sulfuriques, phosphoriques, chromiques, et à de nombreux autres produits chimiques industriels. En revanche, sa résistance est imparfaite vis-à-vis de l'acide nitrique, des hydracides et des acides organiques, ainsi que des bases. Le plomb est pratiquement insensible à la corrosion atmosphérique, grâce à la formation d'une pellicule protectrice d'oxyde, d'hydrate et de carbonate de plomb (et éventuellement de sulfate en milieu industriel).

D'une façon générale, les eaux sont également sans effet sur le plomb, cependant une eau aérée et très faiblement minéralisée (moins de 125 p.p.m. masse de salinité totale) peut

exercer un effet dissolvant si le métal n'est pas encore revêtu de sa couche protectrice. C'est pourquoi, compte tenu de la toxicité du plomb, ce matériau n'est plus utilisé que de façon exceptionnelle en adduction d'eau possible [7].

I.1. 5. Spécifications de pureté pour le plomb utilisé dans l'industrie de la batterie

Plomb de différente pureté est utilisé pour la fabrication de chacun des composants de la batterie. Le plomb utilisé pour la production d'oxyde de plomb et les grilles des plaques positives soit du degré de pureté le plus élevé. Pendant le fonctionnement de la batterie, les grilles positives sont attaqués par la corrosion (25-35%) et les additifs et les impuretés contenues dans l'alliage de grille entré dans La couche de corrosion CL (corrosion layer), deviennent alors partie de la composition des masses actives formées et influent donc sur les processus électrochimiques. Les grilles négatives ne sont pas soumises à la corrosion, mais les composants de l'alliage et des impuretés sur la surface de la grille se mettre en contact avec l'électrolyte et peuvent devenir des centres actifs pour la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène et donc augmenter la perte d'eau dans les batteries. Pour éviter cela, l'alliage de grille négative ne doit pas contenir des impuretés qui facilitent le dégagement de gaz. La corrosion des sangles et des connecteurs est un processus plus lent. Par conséquent, les additifs et les impuretés présentes dans les alliages de plomb servant à la fabrication de courroies et les connecteurs ont l'effet le plus faible. En règle générale, les normes nationales de la batterie ne prévoient que Pb degré de pureté de 99,99%, sans préciser le type et la quantité d'impuretés admissibles. L'influence spécifique des additifs et des impuretés en alliages de plomb a été au centre de l'attention de nombreux chercheurs [8– 14].

I.2. Les alliages de plomb

Le tableau I.4 présente un résumé des alliages de plomb le plus largement utilisé pour la production de divers types de batteries au plomb-acide [15]. Plomb-antimoine et les alliages plomb-calcium de la grille ont des positions dominantes dans l'industrie de la batterie.

Tableau I.4 : Les alliages utilisés pour les grilles de batteries plomb-acide [15]

Alliages	Application
Les alliages d'antimoine 4-11%Sb, AS, Sn, Cu, (Ag)	plaques planes, Plaques tubulaires, pour les batteries de traction, les types anciens de batteries stationnaires

Les alliages Plomb-calcium 0.05-0.07 Ca, 0-3% Sn (Al), Ag, Bi	Les batteries VRLA
Plomb-Sn pure	Plaques Plante. grilles perforées
Les alliages antimoine- Cadmium 1.5%Sb, 1.5%Cd	GNB « Absolyte battery»

I.2. 1. Alliages plomb antimoine

La présence d'antimoine dans une matrice de plomb permet de diminuer la température de fusion de l'alliage et d'améliorer les propriétés mécaniques par précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains [16], cet élément d'addition a été peu à peu abandonné. En effet, la présence d'antimoine dans une matrice de plomb diminue la surtension du dégagement gazeux de l'électrolyte, entraînant une corrosion accrue des électrodes et une consommation de l'électrolyte. De plus, le choix de cette option est renforcé par la volonté de réduire la toxicité des alliages employés pour la fabrication des grilles de batteries. L'amélioration des propriétés mécaniques d'un alliage Pb-Sb de 6 à 12% est obtenue par la précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints des grains. Néanmoins, les surtensions de dégagement gazeux sont réduites, ce qui entraîne une surconsommation de l'électrolyte. De plus, un gaz toxique (stibine, SbH_3) est produit pendant la charge. Lors de l'utilisation d'alliages de grilles en alliage Pb-Sb, on qualifie les batteries correspondantes des batteries avec entretien (avec contrôle de la quantité d'eau). Cependant, l'antimoine a des effets néfastes sur certaines des caractéristiques de la batterie. Ainsi, la surtension de l'antimoine (Sb) en oxygène et en hydrogène est inférieure à celle du plomb pur. L'antimoine diminue la résistance à la corrosion de la grille positive [17].

I.2. 1. 1. Diagramme d'équilibre d'alliage Plomb-antimoine

À l'état liquide (fusion) d'antimoine est complètement soluble dans le plomb. Lors du refroidissement de la masse fondue, la formation d'une solution solide d' α -Pb commence dont la composition dépend de la température et de teneur en Sb dans la masse fondue. La figure I.4 présente le diagramme de phase à l'équilibre du système Pb-Sb. La solubilité de Sb dans le plomb est de 3,5% en poids à la température eutectique et diminue jusqu'à 0,3% en poids à 50 °C [18].

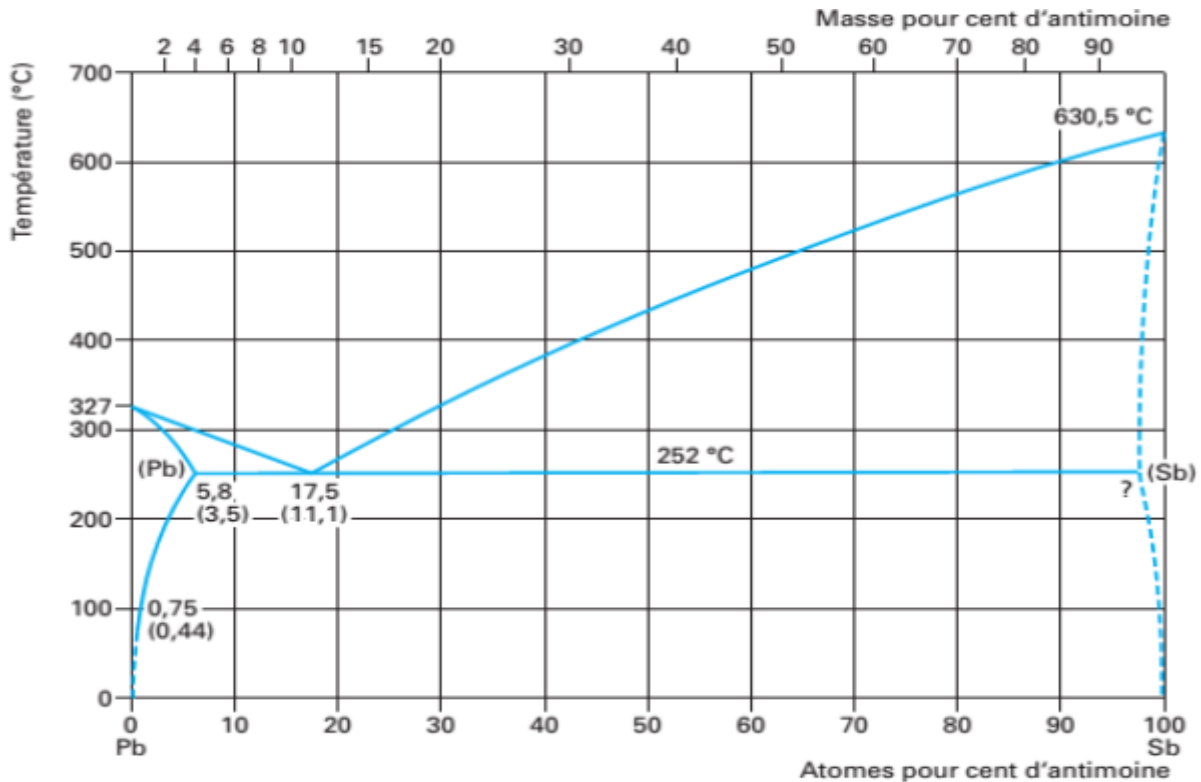


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre d'alliage Pb-Sb

Il reflète l'état thermodynamique du système lorsque les phases sont en équilibre. Le diagramme indique la formation d'un eutectique de Pb avec 11,1% Sb. Comme l'industrie de la batterie utilise des alliages pré-eutectiques (0-11% Sb), La température eutectique est de 252 °C.

Lors du refroidissement de la masse fondue de Pb-Sb les grains d'une α -Pb forme en première à la suite de laquelle la masse fondue est enrichi avec de l'antimoine. Lorsque la température eutectique de 252°C est atteinte, la teneur en antimoine dans les cristaux α -Pb atteint $L_e = 3,45\%$. Le refroidissement supplémentaire, la solubilité du Sb dans les cristaux baisse α -Pb et secondaires grains grossiers β -Sb avec Pb dissous en eux sont formés [19]. Quand une température de 25 ° C est atteinte, la solubilité de Sb dans les particules α -Pb tombe à 0,03% de Sb, c'est à dire, une 10 fois que cette valeur inférieure à la température eutectique. La ligne épaisse AB figure I. 13 représente la solubilité à l'équilibre de Sb en α -Pb en fonction de la température. Au refroidissement extrêmement lent, la ligne AB représente la composition des particules α -Pb à l'équilibre. Montant maximum des grains grossiers β -Sb est formé à 25 ° C. Ces grains augmentent la dureté de la pièce coulée et, aussi, atteint un maximum à 25°C. Ce phénomène de changement de dureté à la suite des processus en phase solide est connu comme «l'âge durcissement»[20].

Le refroidissement rapide (par exemple, trempe), les particules α -Pb seront dans un état non-équilibre, c'est à dire, une solution sursaturée se former (figure I.5 Comme la diffusion d'atomes de Sb en solution solide α -Pb est lente, la variation de la concentration en atomes de Sb vers une valeur d'équilibre sera un processus lent, aussi. Ces procédés conduisent à la formation de particules sous-microscopiques β -Sb qui provoquent le durcissement par vieillissement. Cependant, les processus de croissance des particules β -Sb continue et la dureté de la pièce augmente pour atteindre un maximum. Les particules obtenues β -Sb, aussi, sont en état non-équilibre et ils ont tendance à atteindre l'équilibre, ce qui réduit légèrement la dureté de la pièce coulée, soit sur le vieillissement se produit. Les procédés ci-dessus sont fonction des conditions de coulée et sur le traitement ultérieur de la température. L'étendue et le taux de processus à l'état solide dépendent, **(a)** l'énergie disponible pour entraîner les procédés, qui dépend du niveau de sursaturation, et **(b)** l'énergie disponible pour la diffusion des atomes du soluté, qui dépend de la température de fusion [21]. Ces processus structurels modifier les propriétés mécaniques, notamment la dureté, de l'alliage.

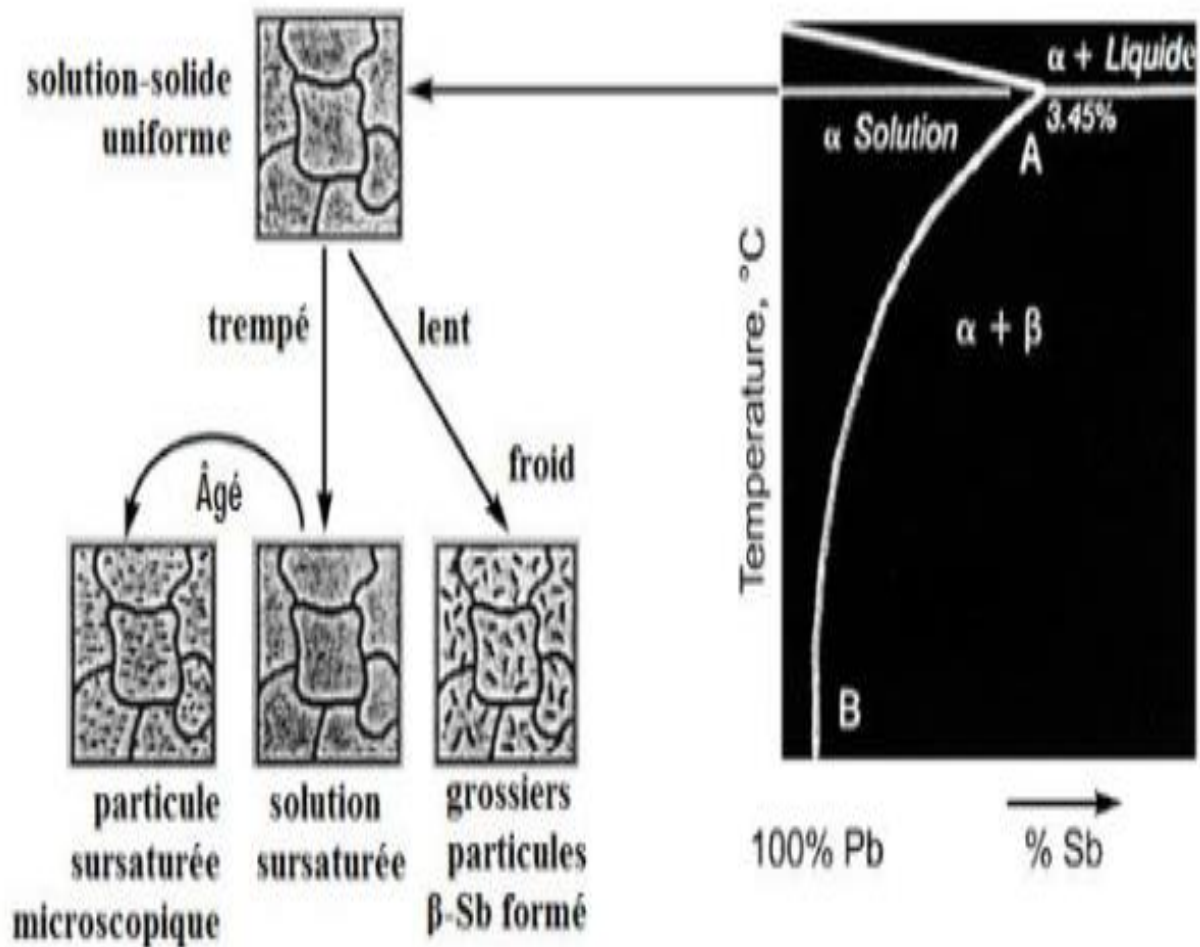


Figure I.5: Solubilité de l'antimoine dans le plomb[20].

I.2. 1. 2. Microstructure des alliages plomb-antimoine

La figure I.6 montre des images de la microstructure des alliages (a) Pb-3,5% Sb et (b) Pb-11,7% Sb [22]. Les dendrites blanches sont des particules α -Pb. Comme montre la Figure I.6(a) pour l'alliage Pb-Sb 3,5%, les dendrites α -Pb sont plusieurs centaines de micromètres et sont orientées dans le sens de refroidissement. Ces particules sont entourées par la phase eutectique (grains foncé). La structure cristallographique d'alliage Pb-11,7% Sb (figure I.6(b)) comprend principalement des particules eutectiques avec uniquement des grains α -Pb unique formée par le refroidissement. Ces deux phases (α -Pb et eutectique) ont des propriétés mécaniques et donc les propriétés mécaniques de l'alliage dépend de sa composition.

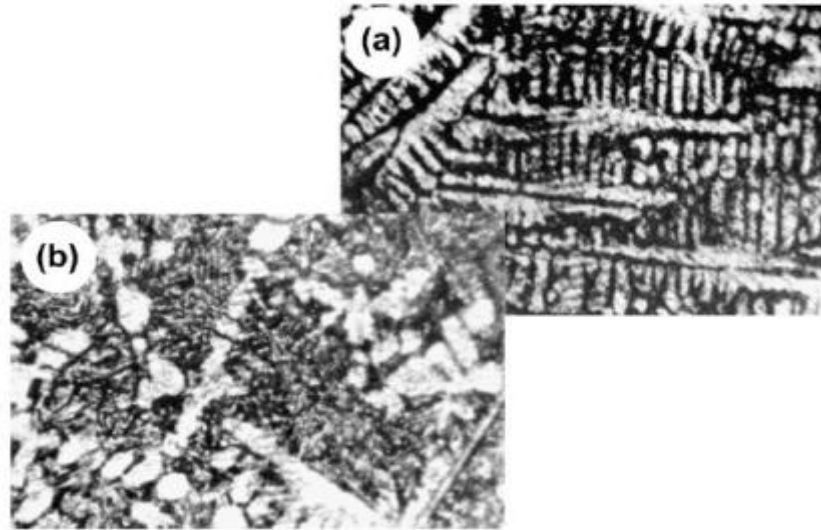


Figure I.6: Microstructure des alliages de plomb (a) Pb - 3.5% Sb ; et (b) Pb - 11.7 % Sb [22].

Le Sb doit être ajouté en des montants relativement élevés pour qu'il ait n'importe quel effet marqué sur les propriétés mécaniques - cependant que c'est possible puisque le Sb montre la solubilité pleine en Pb. 3,492 % de Sb c'est la limite de solubilité en Pb pur [23]. Le Sb offre la grande force et résistance au fluage mécanique. Cela non seulement, mais le Sb augmente les taux de l'oxydation du Pb aux frontières de grain et sur la surface [24]

I.2. 2. Alliages plomb calcium

I.2. 2. 1. Diagramme d'équilibre d'alliages de Pb-Ca

La découverte du durcissement du plomb par le calcium remonte à 1930, suite aux travaux de Schumacher et Bouton [25]. Les études de ce système se sont ensuite multipliées avec l'utilisation des alliages de plomb-calcium comme plaque négative des batteries au plomb. La connaissance du diagramme binaire du plomb-calcium est indispensable pour comprendre et interpréter ces transformations métallurgiques. Le plomb et le calcium ont des températures de fusion respectives de 327.5°C et 842°C. Ils peuvent former plusieurs composés intermétalliques : $PbCa_2$, $PbCa$ et Pb_3Ca (figure I.7).

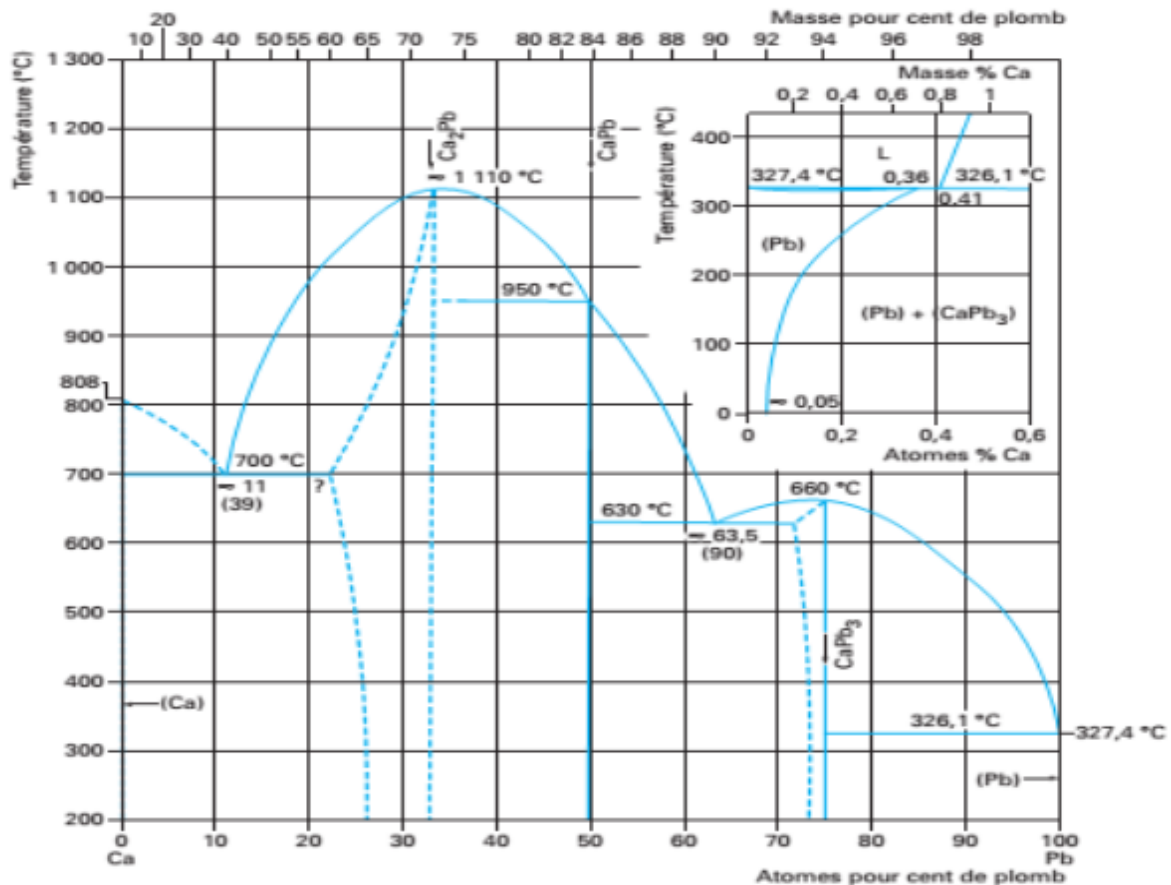


Figure I.7: le diagramme d'équilibre d'alliage Pb-Ca

Le calcium forme avec le plomb une solution solide. Toutes fois, il présente une faible solubilité dans celui-ci (approximativement 0,08% à 327°C et 0,001% à la température ambiante). Le composé intermétallique formé (Pb_3Ca) et le plomb possèdent respectivement une structure de type AuCu_3 (groupe d'espace $\text{Pm } \bar{3}\text{m}$) et Cu (groupe d'espace $\text{Pm } \bar{3}\text{m}$). Ils cristallisent dans des réseaux cubiques à faces centrées. L'alliage à 0,08% en calcium est principalement utilisé dans certaines applications industrielles nécessitant un durcissement structural et une bonne coulabilité. En effet, cette composition correspond à la composition péritectique de l'alliage binaire (figure I.7). De nombreuses études thermodynamiques ont été menées pour déterminer la nature exacte de l'équilibre invariant correspondant à la formation de Pb_3Ca . Sa nature est d'autant plus importante qu'elle va influencer sur le type de ségrégation produite lors de la solidification de l'alliage. Deux hypothèses sont envisagées. Pour décrire l'équilibre invariant du côté riche en plomb [26].

I.2. 2. Microstructure des alliages Pb-Ca

Les tailles de grain moyennes des alliages de Pb-Ca diminuent avec l'augmentation du contenu de Ca dans l'alliage (figure I.8), ce qui conclut des changements de leurs propriétés mécaniques [27].

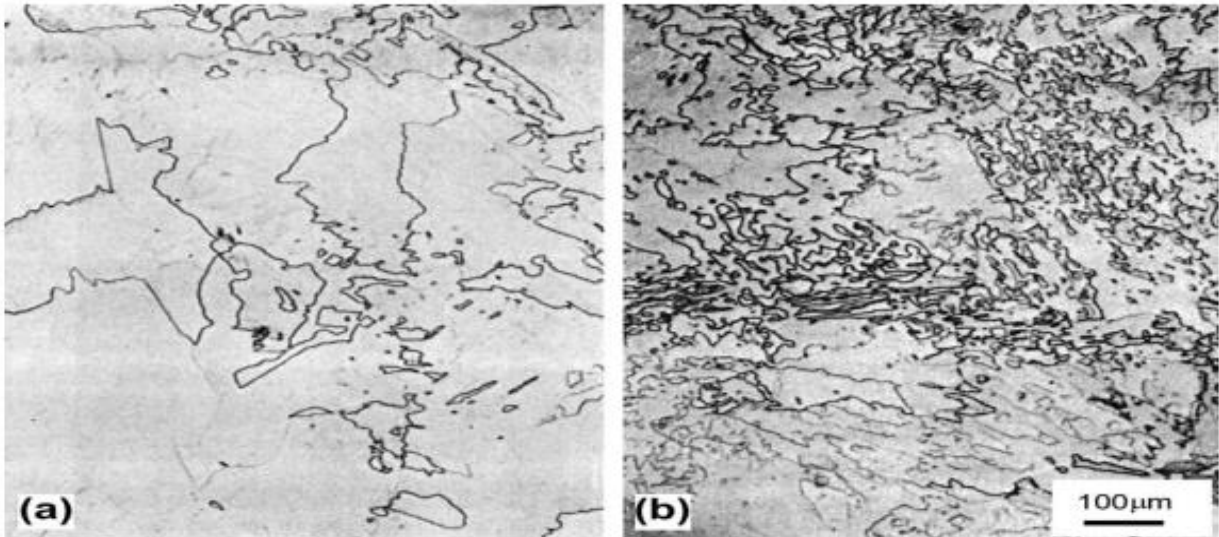


Figure I.8: L'amélioration de grain avec l'augmentation du contenu de Ca en alliage de Pb-Ca (a) Pb- 0.06 % Ca, (b) Pb-0.09% Ca. [27]

I.2. 3 1. Alliage Pb -Sn

I.2. 3. 1. Diagramme d'équilibre d'alliage de Pb-Sn

Ces deux métaux peuvent s'allier en toutes proportions et le système, dont la courbe du liquide, figure I.9 ne montre aucun composé défini, présente un eutectique à 183°C avec une teneur de 62 % Sn. À 183 °C, le plomb dissout environ 20 % Sn ; donc, quand l'alliage en contient moins, le processus de refroidissement jusqu'à cette température provoque la séparation de cristaux de Pb et le liquide restant s'enrichit en étain jusqu'à ce qu'il atteigne la composition eutectique pour commencer sa solidification à 183 °C.

À noter que la solubilité de Pb dans Sn à 183 °C ne dépasse pas 2,5 %.

La différence des températures du liquides et du solides, correspondant à la zone dite zone pâteuse, est maximale du côté Pb, nulle à l'eutectique, et remonte légèrement du côté Sn. Il ne faut donc pas mentionner une température de fusion de ces alliages, car, en pratique, on ne prend en considération que la température du liquide.

En raison de la diminution importante de la solubilité à l'état solide de Sn dans Pb au refroidissement (1,5 % à 15 °C), on constate un adoucissement et une diminution de la résistance

des alliages coulés sous refroidissement rapide, résultant de la précipitation d'une phase riche en Sn à partir des dendrites primaires.

On a remarqué une diminution de la contraction linéaire en fonction de la composition quand on passe de 0 à 30 % Sn.

Ensuite, la courbe de variation s'aplatit en pente très légère jusqu'à 90 % Sn et, dès lors, la contraction augmente [28]

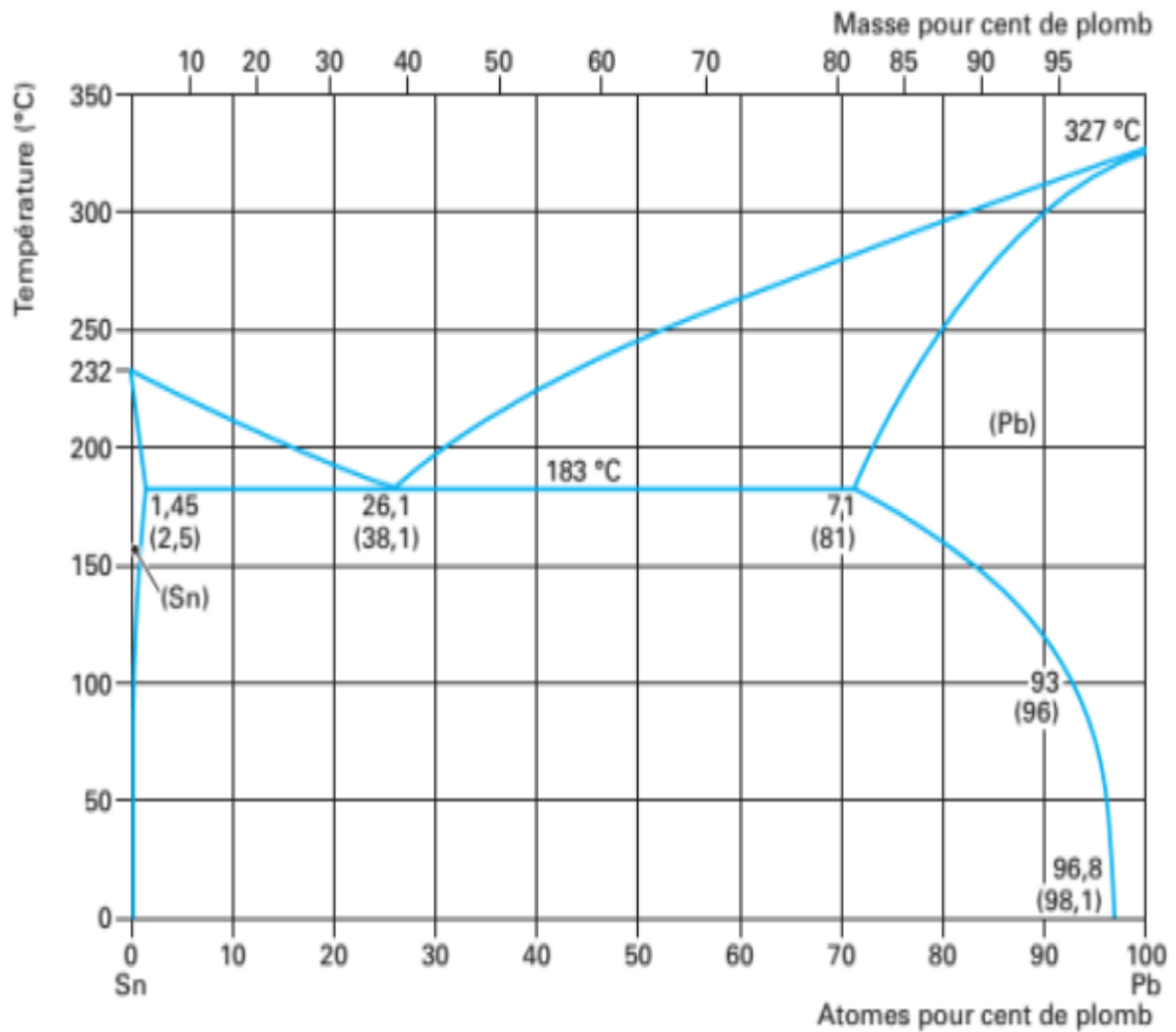


Figure I.9 : Diagramme d'équilibre étain-plomb

I.2. 3. 2. Caractéristiques des alliages étain-plomb

Le tableau I.5 donne des valeurs de résistance R_m , de dureté Brinell et de masse volumique pour les compositions les plus courantes.

Tableau I.5: Quelques caractéristiques des alliages étain-plomb

Sn (restePb) (%)	R_m (MPa)	Dureté HB (10mm/5 Kg/30 s)	Masse volumique (g/cm ³)
100	15	5	7,29
70	54	17	8,17
63	52	17	8,42
60	46	16	8,52
50	44	14	8,89
40	42	12	9,28
30	42	12	9,66
20	38	11	10,04
10	29	10	10,50
5	17	8	11,00
0	14	4	11,34

Le Sn en alliages de Pb-Sn est connu pour réduire la corrosion (grâce à la microstructure unique que le Sn contenant des alliages de Pb produit sur le roulement).

Les propriétés favorables que le Sn peut offrir peuvent aussi être discutées en termes de transport et conductivité d'ion [29]. Des alliages plomb-étain avec la teneur en Sn de 0,7 à 1,2% sont utilisés pour les grilles des batteries VRLA prismatiques pour l'automobile, stationnaire et les applications spécifiques.

Tableau I.6 présente un résumé des propriétés mécaniques de Pb-alliages 1% de Sn avec ou sans 0,06% Ca [30].

Tableau I. 6 : Propriétés mécaniques de Pb-alliages 1% de Sn avec ou sans 0,06% Ca [30].

alliage	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement %	Heures de fluage à l'échec à 20,7 MPa
Pb-1 % Sn	4.5	12.3	55	0
Pb-1 % Sn -0.06 % Ca	46.2	55.2	24	800

Les alliages plomb-étain sont les plus largement utilisés dans la technologie pour la fabrication de bandes de raccordement ou pour la production de terminaux pour les batteries VRLA sans entretien. La teneur en Sn des alliages pour ces applications varie entre 0,8 et 2,5%

Sn. Si les alliages Pb-Sn avec Sn faible concentration sont utilisés pour le processus de coulée de sangle, il peut donner des connexions non fiables sangle à-pattes. Pour éviter cela, les pattes de la grille sont préalablement revêtues d'un alliage de soudure plomb-étain. Ensuite, ils sont placés sur le moule pour la coulée de la bande et de le connecter à des pattes de la plaque.

Une corrélation a été constatée entre les conditions de traitement thermique des grilles et de leurs propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Les paramètres de traitement thermique influent sur la taille des particules de plomb (grains) dans les grilles. La microstructure de l'alliage dépend de la vitesse de refroidissement à l'état fondu. La structure grossière des grains d'alliages Pb (1 à 2,5)%Sn améliorés la résistance à la corrosion due à la réduction des limites cellulaires. Une vitesse de refroidissement optimum entre 1,5 et 0,8 °C/s a été établie pour l'alliage Pb-1% Sn et entre 0,6 et 0,5 °C/s pour l'alliage Pb-2.5%Sn [31]. Le Sn 18.29 % est la limite de solubilité en Pb pur [23] Et a beaucoup de propriétés bénéfiques. Les additions de Sn au Pb peuvent réduire la susceptibilité à la passivation, réduire la corrosion et augmenter les propriétés mécaniques, par exemple la limite d'élasticité [32–35] .

Les additions du Sn réduisent le potentiel anodique et augmentent la taille des grains [36]. L'étain diminue l'épaisseur de la couche de passivation PbO₂ [32,37,38] et améliore la conductivité de la couche [39]. En alliages de PbCaSn le Sn peut aider à empêcher la formation de PbSO₄, favorisant de ce fait la croissance de la couche de PbO₂ plus conductrice [29,40]. L'introduction d'étain, même si elle abaisse la surtension de dégagement gazeux, permet de remplacer la formation de la couche passivante par un oxyde conducteur mixte et améliore la réversibilité de la réaction à l'électrode positive [41]

I.2. 3. 3. Microstructure des alliages Pb-Sn

La figure I.10 présente la Microstructure des alliage Pb–1% Sn et Pb–2% Sn, cette figure indique les grains de Plomb (Pb) sont des plages blanches, et les phases noires situées aux joints de grains sont les précipités de l'étain (Sn). La solution d'attaque utilisée c'est (99 vol.% CH₃COOH, 1 vol.% H₂O₂) [42]

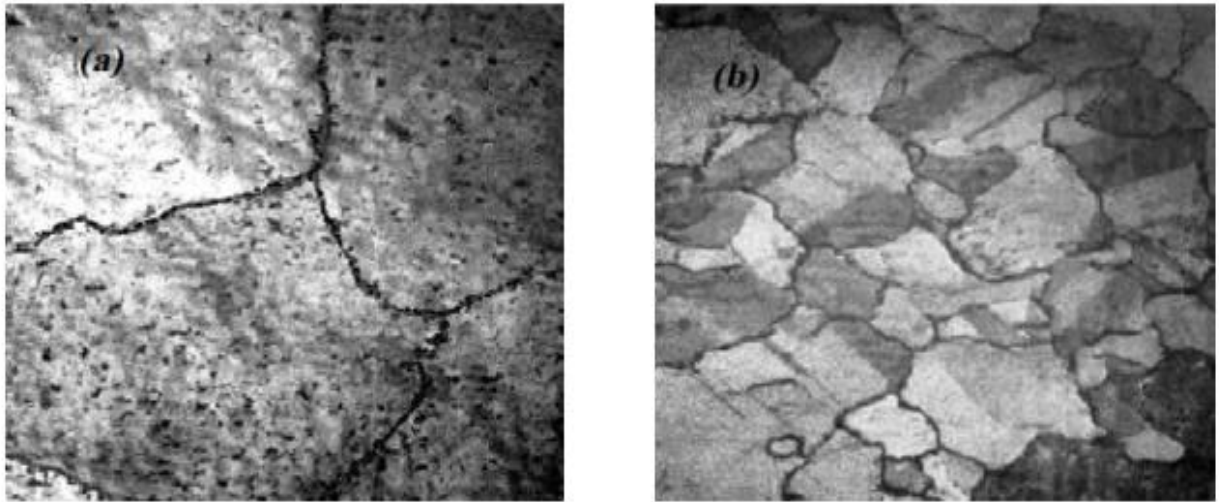


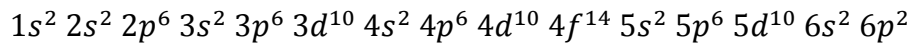
Figure I.10 : Microstructure des alliages (a): Pb-1% Sn et (b): Pb-2% Sn [42]

CHAPTER II

Les oxydes de plomb

Les oxydes de plomb

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante



Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2 et +4. La valence +1 quelquefois signalée (sous oxyde Pb_2O et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 . De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO_2) et +8/3 (Pb_3O_4). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les métaplobates non stœchiométriques.

Le plomb se forme deux types de composés chimiques : plomb (II) et le plomb (IV) composés à base des ions Pb^{2+} et Pb^{4+} , où ceux à base de Pb^{2+} ions sont les plus stables. Le métal est oxydé, même à température ambiante pour conduire oxyde (PbO) et également par l'eau qui contient de l'oxygène et les formes hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$). Dans la batterie plomb-acide, l'oxyde de plomb (IV) est moins stable (dioxyde de plomb, PbO_2), est la plus grande importance. En plus de ces deux, un certain nombre d'oxydes qui sont pour la plupart des mélanges sont observés dans la batterie. Une brève recherche sera maintenant donnée de ces composés qui sont d'intérêt pour les batteries au plomb-acide.

II.1.les oxyde de plomb

II.1.1.Monoxyde de plomb

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air.



Il est dimorphe, car il subit à 488.5°C une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature internationale, on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [5]. La variété orthorhombique est stable aux températures

supérieures à 488.5°C. Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [43]



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

Les structures sont représentées sur la figure II.1.

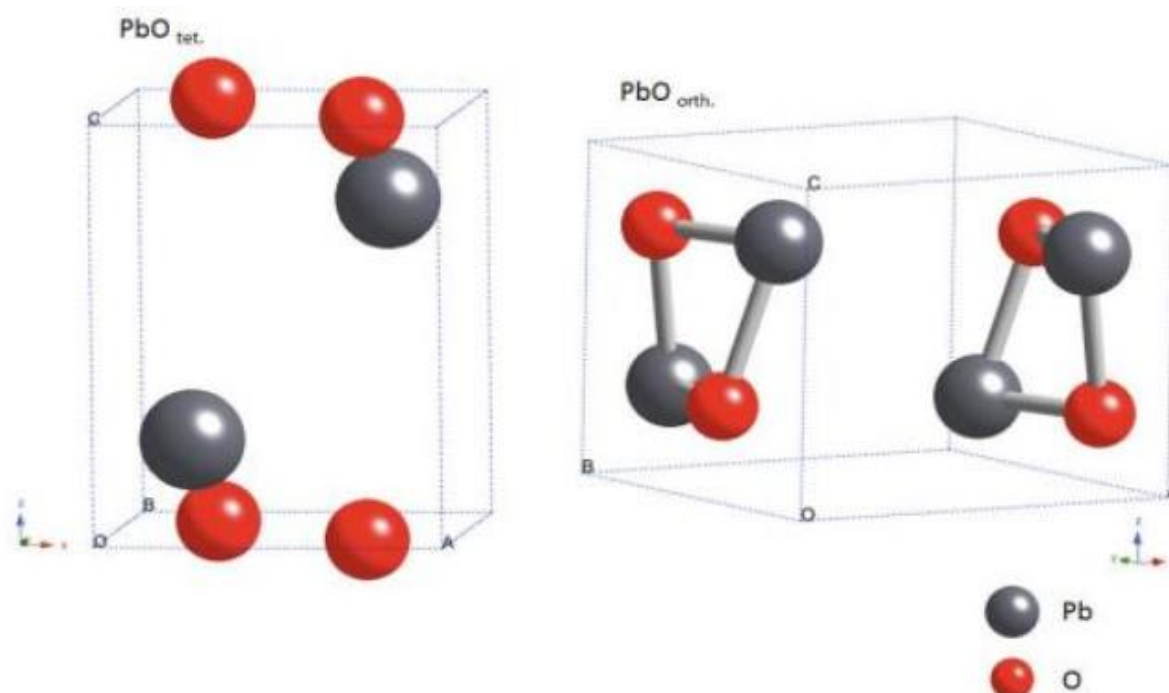


Figure II.1: Structure tétragonale de $\alpha\text{-PbO}$ et structure orthorhombique de $\beta\text{-PbO}$.

II.1.2. Minium Pb_3O_4

Minium, aussi appelé plomb rouge, est formé lorsque l'oxyde de plomb est exposé à l'air à environ 500 °C selon l'équation



Fours de calcination sont utilisés pour le processus technique. Le minium contient les ions Pb^{2+} et Pb^{4+} , mais ce n'est pas simplement un mélange de PbO et de PbO_2 . Selon sa

composition et la structure peut être considéré comme sel plomb(II) de l'acide Plomb(VI) ($\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$)[44].

Dans le processus technique, la composition stoechiométrique Pb_3O_4 n'est pas habituellement atteinte et le pourcentage (fictif) de PbO_2 est souvent employé pour indiquer la catégorie de l'oxydation figure II.2.

Pb_3O_4 stoechiométrique contient 34% PbO_2 (239.2 g de PbO_2 par 685 g Pb_3O_4), et les produits techniques contiennent PbO_2 dans la gamme entre 25 et 30%.

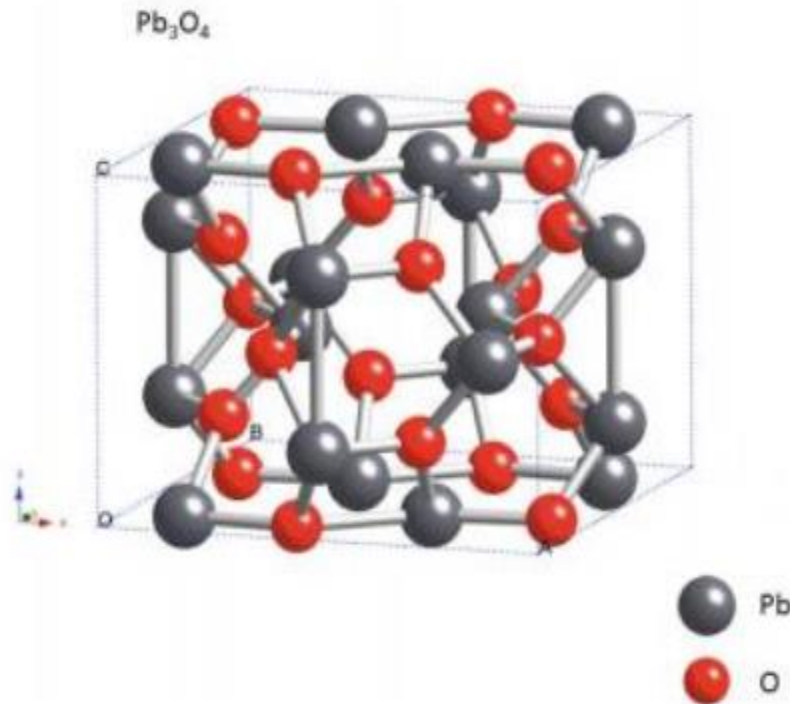
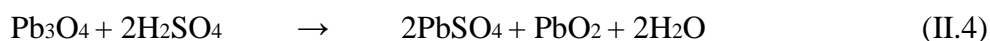


Figure II.2 : Cellules unitaires de minium Pb_3O_4

Quand minium vient en contact avec l'acide sulfurique est converti en sulfate de plomb et le dioxyde de plomb selon l'équation :



II. 1.3. Bioxyde de plomb PbO_2

Le bioxyde de plomb existe dans deux modifications :

- modifications rhombiques appelées α - PbO_2 ;
- une modification tétragonale appelée β - PbO_2 .

Sans compter que le matériel cristallin, on observe toujours une certaine partie de bioxyde amorphe de plomb. Dans l'électrode fonctionnante un tel matériel amorphe est apparemment hydraté et forme une structure de gel à la frontière de phase entre le matériel plein et l'électrolyte. Dans des électrodes de batterie, la composition stœchiométrique n'est pas habituellement accomplie, et l'oxydation finit à une composition environ de $\text{PbO}_{1.98}$. [45]

α - PbO_2 , est formé dans un environnement alcalin, tandis que β - PbO_2 est produit dans un milieu acide. Les deux modifications peuvent être préparées par des méthodes chimiques et électrochimiques. Dans les électrodes positives des batteries d'acide de plomb, une certaine proportion de α - PbO_2 est formé pendant la conversion électrochimique de l'électrode. Quand la batterie a été déchargée et est chargée encore, seulement β - PbO_2 est formé à cause de l'environnement acide. Pour cette raison, la teneur de α - PbO_2 diminue avec le nombre des cycles charge - décharger. Les plats contenant beaucoup de PbO_2 montrent une capacité initiale réduite, augmente graduellement à cause dont de la conversion α - PbO_2 à β - PbO_2 . Par conséquent, le rapport α/β PbO_2 a été de temps en temps indiqué pour les batteries d'acide de plomb stationnaires, mais ces observations n'ont pas été confirmées en général [46].

D'autres expériences indiquent que la structure des agglomérés de bioxyde de plomb, qui peuvent être influencés par le processus de formation, est importante pour la stabilité de cycle. Des méthodes ont été développées pour la préparation des deux modifications PbO_2 en cristal dans l'état pur [47]. La figure II.3 montre les modèles de cellules d'unité pour α - PbO_2 et β - PbO_2 , respectivement [48.49]

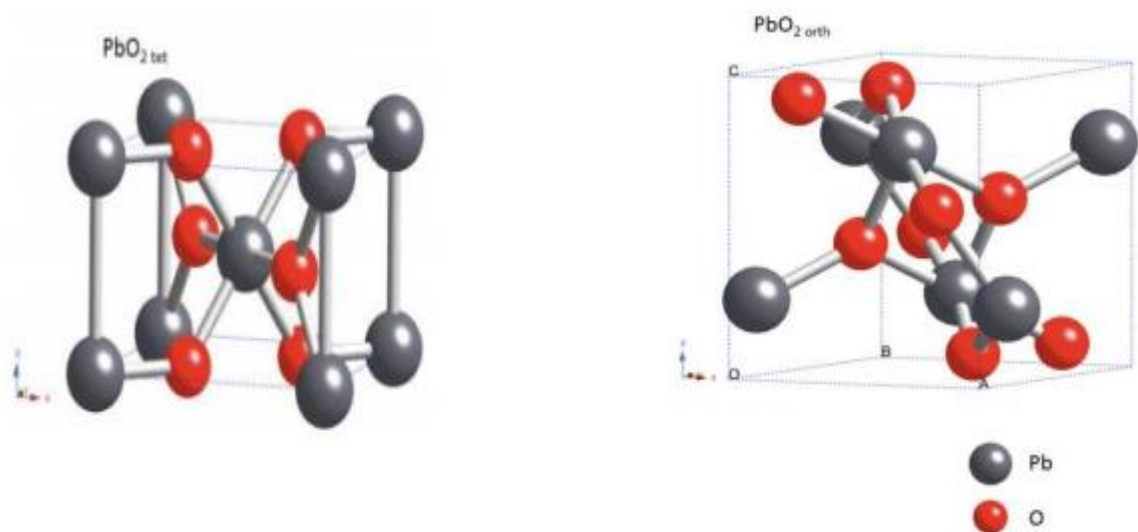


Figure II.3 : Cellules unitaires de α - PbO_2 et β - PbO_2

α -PbO₂ 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 °A. Les cristaux de β -PbO₂ à une cellule élémentaire tetragonale de type rutile avec axes :

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

Pauling et Sturdivant [49] et Mindt [50] 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. Figure II. 4 montres les entassements respectifs.

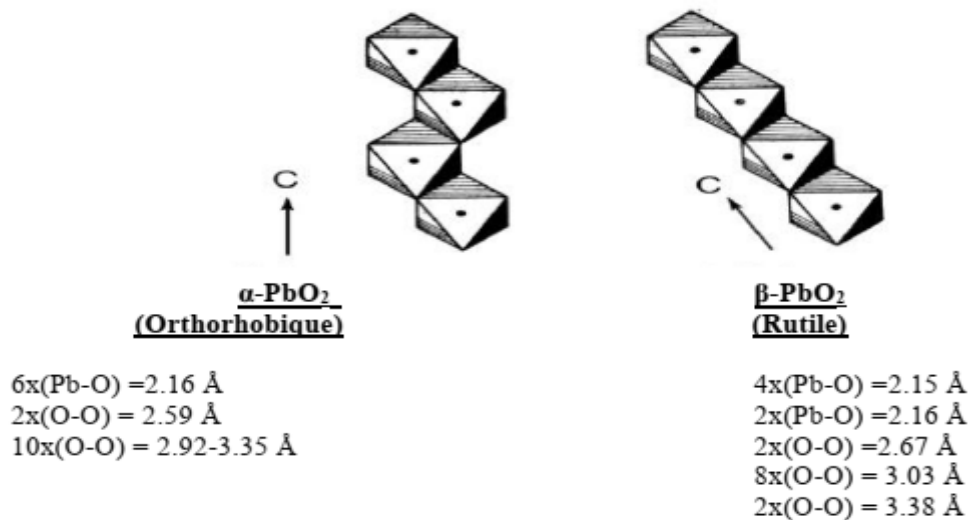


Figure II.4: Entassement des octahedres dans α -PbO₂ et β -PbO₂

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 à l'arrangement 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 α -PbO₂.

Des valeurs expérimentales de la densité de PbO₂ sont données au tableau II.1 [51]. On remarque de ce tableau 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 plus basse densité que celle du dépôt cristallin formé par oxydation électrochimique dans des solutions contenant des ions de Pb. que Micka et ses collaborateurs[52] 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 établie par Kordesch [53–55].

Tableau II.1: Densité de α -PbO₂ et β -PbO₂ [52]

α -PbO ₂	β -PbO ₂	Forme de PbO ₂
9.53	9.37	dépôt cristallin
9.87	9.70	
9.76	9.65	
	9.63	Masse active
	8.6	Masse active
9.87		
	8.76	Masse active

Quelques propriétés physiques et chimiques des oxydes de plomb sont compilées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : poids moléculaire, la densité et la résistance électrique des composés chimiques utilisés dans les batteries au plomb-acide

Substance	masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Résistance électrique (Ω /m)
Pb	207.2	11.34	2×10^{-7}
PbO (rouge)	223.2	9.35	10^{13} - 10^{14}
PbO (Jaune)	223.2	9.64	10^{12}
Pb ₃ O ₄	685.6	9.1	9.6×10^9
α PbO ₂	239.2	9.1-9.4	10^{-5} - 10^{-6}
β PbO ₂	239.2	9.1-9.4	10^{-5} - 10^{-6}

PbSO ₄	303.25	6.1-6.4	-
H ₂ O	18.02	0.997	≈ 10 ^{4a}

II.2. Les Sulfate de Plomb [56].

II.2.1. Sulfate de plomb (PbSO₄)

À la température ambiante, ce composé de plomb est habituellement orthorhombic, mais à températures élevées (> 800 C), il acquiert une forme en cristal cubique. Le sulfate de plomb est isomorphe à BaSO₄ et à SrSO₄.

Il est faiblement soluble dans l'eau : 0.0425 g/l à 25°C et 0.056 g/l à 40 °C. Sa solubilité dans la solution acide sulfurique dépend de la concentration de H₂SO₄. Du sulfate de plomb est formé pendant la décharge et la recharge d'individu de plaques positives et négatives de batterie. Il réagit avec PbO pour former les sulfates de base de plomb.

II.2.2. Sulfate monobasique de plomb, PbO, PbSO₄ (1BS)

C'est une substance cristalline monoclinique construite de longs cristaux minces. Il est formé quand PbO est mélangé à la solution H₂SO₄ pendant la préparation de pâte, dans un intervalle très étroit de pH : 8 – 15. Sulfate monobasique de plomb est obtenu également pendant le trempage de plaques traitées dans la solution acide sulfurique avant la formation. 1BS est faiblement soluble dans l'eau, 0.044 g/l à 0 °C, mais est plus soluble dans les solutions H₂SO₄ faibles.

II.2.3. Sulfate tribasique de plomb, 3PbO. PbSO₄. H₂O (3BS)

Ce composé de plomb forme les cristaux prismatiques avec une longueur de 1-4 μm et de 0.2- 08 μm dans la coupe.

Les paramètres de la maille sont: a = 6.378 Å b = 7.454 Å et c = 10.308 Å Sa densité est 6.5 g/cm³. Elle est médiocrement soluble dans l'eau, 0.0262 g/l. 3BS est obtenu quand l'oxyde est mélangé à la solution acide sulfurique (jusqu'à 8% H₂SO₄/PbO) et constitue le composant de base de la pâte de batterie quand le dernier est préparé aux températures au-dessous du sulfate de plomb de 70°C.

Le sulfate tribasique de plomb exerce une influence sur la structure de la masse active de bioxyde de plomb et ainsi sur certaines des caractéristiques d'exécution de la batterie.

II.2.4. Sulfate tétrabasique de plomb, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4BS)

Il comporte les cristaux prismatiques avec une longueur de 10 à 100 μm et diamètres de 3 à 15 μm . 4BS est formé quand l'oxyde de plomb est mélangé à la solution acide sulfurique, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO} < 6\%$, à la température plus haut 75°C , aussi bien que pendant traiter de la pâte à températures élevées ($> 85^\circ\text{C}$) en présence de vapeur de l'eau. La structure de la masse active formée de 4BS assure la longue vie de cycle de batterie.

CAPITRE III

La corrosion et les Accumulateurs au Plomb

A. La corrosion

La corrosion est un processus physico-chimique qui se déroule à l'interface entre un milieu et un matériau, le plus souvent un métal. Ce qui intéresse le "corrosionniste", ce sont les vitesses des réactions chimiques et électrochimiques qui interviendront à cette interface et dans son voisinage immédiat. C'est ce qui permettra de définir la vitesse de corrosion ainsi que sa localisation. [57-59]

III.A.1. La corrosion des grilles

Dans un accumulateur au plomb, des grilles métalliques en plomb sont en contact avec la matière active (MA) poreuse. Ce court-circuit grille/MA est a priori propice au processus de corrosion. À l'électrode négative, le phénomène de corrosion est cependant peu présent car :

- grille et matière active sont de même nature plomb métal, dont le degré d'oxydation est égal à zéro. Le court-circuit grille/MA est donc dans ce cas sans effet.

- lorsqu'une tension de charge est appliquée (polarisation négative), la réaction va dans le sens d'une réduction du plomb, aucune possibilité de corrosion, la grille est dite "cathodiquement protégée",

- en décharge (potentiels d'électrode supérieurs au potentiel d'équilibre $E_{0,Pb/PbSO_4}$), le plomb métallique spongieux (matière active) ainsi que la surface du plomb métallique massif constituant la grille s'oxydent ; ils pourront, sans difficulté, être de nouveau réduits lorsqu'une polarisation négative sera imposée (charge). En revanche, les dégradations causées par la corrosion sont visibles à l'électrode positive. Toute la zone de potentiels dans laquelle évolue l'électrode autorise l'oxydation du plomb. Le processus de corrosion se produit donc aussi bien en charge qu'en décharge ou en circuit ouvert. [60]

Les produits de la corrosion de la grille positive présentent une structure multicouche composée d'oxydes de plomb de coefficients stoechiométriques différents (PbO , PbO_x avec $1 < x < 2$, puis PbO_2). [61, 62, 63] D'une façon générale et très simplifiée, la composition et l'évolution dans le temps (sur plusieurs mois) de l'interface grille/MA à l'électrode positive peuvent être schématisées comme sur la Figure III.1.a. Pour mieux illustrer les proportions, une vue en coupe au microscope optique est proposée, Figure III.1.b:

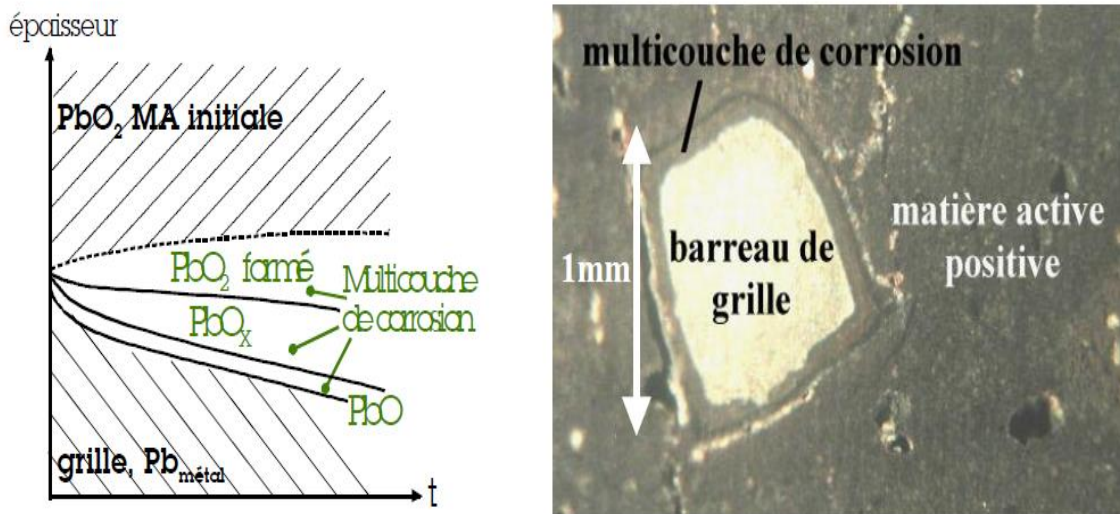


Figure III.1 :

- a. emulsion schematique sur plusieurs mois de la multicouche de corrosion a l'electrode positive*
b. vue au microscope optique d'une grille positive sectionnee et polie, entouree de sa matiere active, d'un element de batterie recharge 2 mois a 13,5V apres 5 mois d'autodecharge

Selon le potentiel appliqué à l'électrode, les alliages de grilles et la qualité de la matière active, la structure de la multicouche sera différente et sa vitesse de développement variera. Cette multicouche, compacte, constitue une protection partielle pour la grille métallique : le régime de corrosion est initialement plus important (au cours d'une phase transitoire de quelques semaines), puis s'établit à une valeur quasi constante jusqu'à la fin de vie de la batterie. La formation de la multicouche est la suivante :

Le plomb métallique des grilles est progressivement transformé en oxyde de plomb. Cette oxydation s'effectue en deux étapes, correspondant chacune à la perte de 2 électrons :



Les électrons sont évacués par conduction. Restent les ions positifs dont les charges doivent être équilibrées par des ions négatifs (anions). Deux types d'anions sont disponibles au sein d'une électrode positive : O_2^- et HSO_4^- .

- Les ions O^{2-} existent en phase solide dans le dioxyde de plomb (PbO_2 , i.e. $\{\text{Pb}^{4+} ; 2\text{O}^{2-}\}$).

Ce dioxyde est non stoechiométrique, sa composition pratique avoisine $\text{PbO}_{1,95}$, c'est-à-dire qu'il existe au sein des cristaux des lacunes permettant aux ions O^{2-} de se déplacer par saut. Cette diffusion en phase solide crée la zone intermédiaire PbO_x , entre la couche initiale de monoxyde (PbO) et le réservoir d'ions O^{2-} que constitue le matériau actif positif.

• Les ions HSO_4^- sont disponibles dans l'électrolyte, en solution. Ils peuvent atteindre les ions Pb_2^+ lorsque des chemins existent jusqu'à l'interface métal/oxyde (craquelures dans la multicouche d'oxydes). Il s'y forme alors du sulfate de plomb. Un tel apport d'anions (diffusion en phase liquide), provoque alors une corrosion plus rapide que la diffusion en phase solide des ions O^{2-} . Ces mécanismes se traduisent par une croissance continue de la multicouche, schématisée Figure III.1 .a. Différentes fins de vie, dues au processus de corrosion, apparaissent alors :

- les oxydes, produits de la corrosion, occupent un volume plus important que le plomb métal initial. Il en résulte des efforts dans les trois directions, notamment dans celle de chaque barreau de grille. Sous ces efforts, les barreaux de grilles s'allongent, les dimensions de la grille augmentent. Cette déformation peut occasionner des courts circuits internes, désolidariser le couvercle du bac...

- la couche de monoxyde (PbO , isolant) devient trop épaisse, et empêche tout échange entre grille et matière active (passivation de l'interface).

- la grille a disparu, entièrement consommée (cas de grilles fines, comme celles des batteries de démarrage) : son rôle de collecteur de courant ne peut plus être assuré (Figure III.2).

L'étude des dégradations liées à la corrosion consiste donc à mesurer la perte de masse de la grille métallique pour connaître la quantité oxydée et à suivre l'évolution de la couche d'oxydes (croissance, composés, effets de contraintes mécaniques...).



Figure III.2 : *Plaque positive corrodée d'une batterie de démarrage, après 5 années de service dans une automobile*

Cette dernière figure montre l'effet destructeur du processus de corrosion sur la grille (fine) positive, d'une batterie de démarrage. Plus généralement, aujourd'hui, la principale cause de défaillance des batteries au plomb est la corrosion des grilles positives, notamment pour le stationnaire de secours.

III.A.2. 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. De l'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 différent coefficient stœchiométrique. 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 a des petites pertes électriques dans la couche de corrosion, le coefficient stœchiométrique doit être plus que 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 la 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 PbO₂ et les autres oxydes dans la couche de corrosion sont supérieurs à celle de la réduction du PbO₂ 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 les oxydes de la couche de corrosion sont inférieurs 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 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.

III.A.3. Processus irréversibles dans la plaque positive, ayant lieu au cours de l'exploitation de l'accumulateur au plomb

Durant de l'exploitation de l'accumulateur au plomb, à part les processus réversibles qui ont 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 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 (figure.III.3) [64].

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.

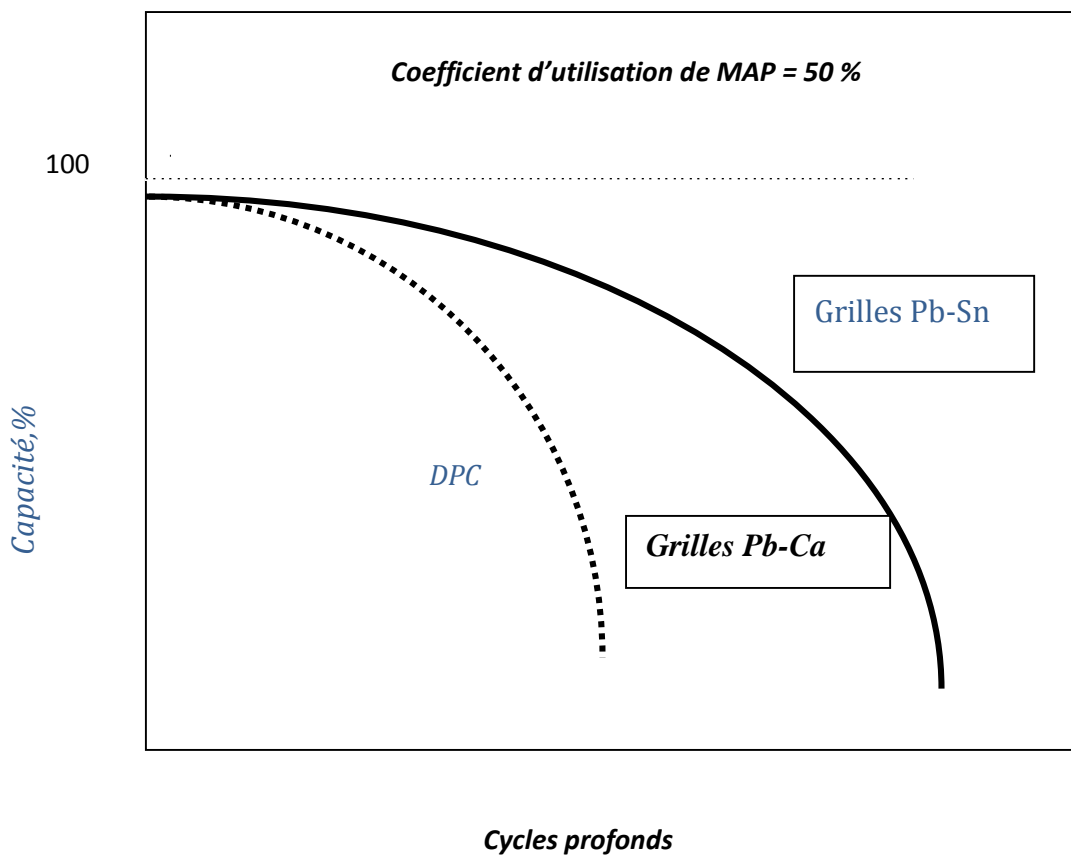


Figure. III. 3 : Dépendance de la capacité des électrodes construites avec des grilles en PbSn et PbCa avec le nombre des cycles profonds

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 ($\text{Sn} < 1.5\%$), les 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 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.

III. A.4. Les paramètres qui influent sur la DPC

III.A.4.1. 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 [64].

III.A.4.2. Densité de la masse active

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 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, lors que la capacité diminue. [65].

III.A.4.3. Régime de charge et décharge

Nelson et Wisdom [66] 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 phénomène 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. [67] 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.

III.A.5. 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.

III.A.6. Influence de différents additifs sur les caractéristiques de la couche de corrosion.

III.A.6.1. Influence de l'étain

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

les alliages Pb/Ca/Sn sont effectifs pour inhiber l'accroissement de cet oxyde. Le calcium est ajouté uniquement pour améliorer caractéristiques mécaniques des alliages et n'a pas d'influence sur leurs caractères électrochimiques.

D'après les données thermodynamiques, 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 [68], l'étain supprime la transformation de Pb en α -PbO. Des conclusions similaires ont été faites par Pavlov et al. [68], qui suggèrent que le Sn soit incorporé dans le réseau cristallin de PbO/PbO_x. D'après Takahashi et al. [69], l'étain accélère la croissance de α -PbO₂ qui

empêche la formation d'une couche de sulfate de plomb à la surface de la grille. Cependant, Carter et al. [70] 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. 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. [71] 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 l'aide des techniques électrochimiques et des analyses métallographiques, Rocca et al. [72] 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 leur contenu 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 croissant à une vitesse limitée par la migration des ions O^{2-} dans le champ électrique.

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

3-alliages riches en Sn contenant plus de 2%

Des études [72] 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 [73] rapportent, que chez des alliages Pb-Sn-Ca, Sn empêche la formation du film barrière. Giess [68] a aussi constaté 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). Pablov et Monakhov [74] 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. Dorring [75] en utilisant ce model, a constaté que la résistance électrique survenue dans les interfaces Me/CC et CC/MAP forme des contacts n-p-n.

III.A.6.2. Influence de l'antimoine

Malgré que nous ne disposons pas des travaux sur l'influence de l'antimoine sur la couche de corrosion obtenue par polarisation dans le domaine de monoxyde de plomb et que presque tous les travaux sur l'influence de cet élément ont été réalisés dans le domaine de bioxyde de plomb, nous donnerons ci-dessous l'effet de l'antimoine sur les caractéristiques de la couche de corrosion.

En cyclant des batteries fabriquées avec des alliages en PbSb, l'antimoine se libère de ces alliages. La quantité de Sb libérée de la plaque positive est plus grande que celle sur la plaque positive. Une partie de cet antimoine soluble s'adsorbe sur la masse active positive chargée et dans le cas de décharge, il se détache partiellement. Il s'avère que cet antimoine joue un rôle néfaste parce qu'il diminue la surtension de dégagement de l'hydrogène ce qui entraîne des difficultés pour la charge de la batterie

l'antimoine augmente le coefficient stoechiométrique de l'oxyde de la couche de corrosion et de cette manière augmente la vitesse de l'oxydation de PbO en PbO₂.

Arifuku et ses collaborateurs [76] a étudié par microanalyse la distribution de l'antimoine dans la couche de corrosion obtenue sur l'alliage Pb-5%Sb. La couche de corrosion a été préparée par oxydation potentiostatique dans l'acide sulfurique. Ils confirment que le contenu d'antimoine augmente sur toute la couche de corrosion et arrive au maximum près de la surface métallique .indépendamment du potentiel final de la polarisation. Les mêmes auteurs constatent aussi que les couches de corrosion obtenues entre 0.900 et 1.65 V contiennent du Sb oxydé qui est faiblement lié avec la couche.

l'antimoine entre dans le réseau cristallin de PbO₂ et modifie sa morphologie et ses caractéristiques électrochimiques. Sb se dissocie intensivement plus dans la modification α - PbO₂ que Beta-PbO₂. Sb à 0.2% (dans la couche de corrosion remplit les lacunes dans le réseau cristallin de α -PbO₂ donnant ainsi une structure plus uniforme. Les dimensions des cristaux de α -PbO₂ se trouvent réduites avec l'augmentation de la teneur en Sb. Les cristaux de β -PbO₂ ne se changent pas visiblement. [76]

B. LES ACCUMULATEURS AU PLOMB

III.B.1 Les différents constituants de la batterie au plomb :

Un élément est un couple électrochimique à deux électrodes plongées dans une solution. Selon les technologies, ce couple peut être NiOOH/Cd pour les batteries nickel cadmium, Li/oxyde métallique pour les batteries lithium-ion, PbO₂/Pb pour les batteries au plomb. Ces systèmes présentent des forces électromotrices différentes. Le terme demi-élément désigne une électrode. Le terme "accumulateur" est employé pour un élément rechargeable, le distinguant ainsi de la pile (élément non rechargeable). Un accumulateur est donc un générateur réversible: il peut stocker de l'énergie, en convertissant l'énergie chimique en énergie électrique, puis la restituer à tout moment sur demande. Chaque élément a une tension nominale de 2 Volts, la mise en série des éléments délimite la tension et la capacité désirée de l'accumulateur. Par exemple, la batterie de démarrage d'un véhicule thermique est annoncée de "12V" ceci signifie qu'elle comprend six éléments de 2V. [77]

III.B.2. Description des batteries au Plomb

Une batterie au plomb est constituée par un ensemble d'accumulateurs. La tension nominale d'un accumulateur étant d'environ 2.1 V, une batterie de 12 V est constituée de 6 accumulateurs montés en série et reliés par des connexions en plomb soudées. Ces accumulateurs sont logés dans un bac, le plus souvent en plastique (polypropylène, ABS...), qui est fermé par un couvercle scellé. Chaque accumulateur est composé d'un ensemble de couples d'électrodes positives et négatives montés en parallèle, au milieu de chaque couple est placé un séparateur Fig .III.4. [78]

III.B.2. 1. Electrodes positives

Les électrodes positives sont des grilles, en alliage binaire ou ternaire de plomb (Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Ca, Pb-Sb-As...) dont les alvéoles sont remplis d'une pâte poreuse de peroxyde de plomb PbO₂ (matériau actif aux électrodes positives). Les éléments d'alliage permettent d'améliorer les propriétés mécaniques des grilles et ont une influence sur les performances des batteries.

III.B.2.2. Electrodes négatives

Les électrodes négatives comparables aux grilles positives, sont remplies de plomb métalliques très poreux (matériau actif aux électrodes négatives) : on parle d'éponge de plomb

métalliques. Les électrodes sont souvent appelées « plaques » en raison de leur forme.

III.B.2. 3. Séparateurs

Afin d'éviter le contact entre les électrodes positives et négatives, et donc des courts-circuits, les plaques sont isolées entre elles par un séparateur. Ces séparateurs sont généralement des feuilles rectangulaires, intercalées entre les plaques positives et les plaques négatives, et possèdent des qualités remarquables :

- isolant électrique parfait
- très grande perméabilité aux ions porteurs de charges électriques
- barrière pour les particules de matières
- porosité élevée
- excellente tenue à l'acide sulfurique

Les séparateurs sont le plus souvent constitués par un feutre de fibres cellulosiques protégées par une résine ou encore par du chlorure de polyvinyle fritté ou des feutres en fibre de verre.

III.B.2.4. Electrolyte

L'électrolyte est une solution diluée d'acide sulfurique, sous forme liquide, de gel ou absorbée dans des feutres en fibre de verre.

III.B.2.5.Expandeurs

Les premiers accumulateurs au plomb industriels ont utilisé des séparateurs en bois. Quand on a mis des séparateurs en plastique ou en fibre de verre, les performances des batteries se sont effondrées ! Avant que l'on comprenne que le bois était chimiquement utile pour maintenir la porosité de la matière active. Le bois libère des macromolécules organiques en milieu sulfurique. Ces composés appelés ligno-sulfonates sont utilisés sous le nom d'expandeurs dans les batteries modernes afin de maintenir leur performance dans le temps. [79]

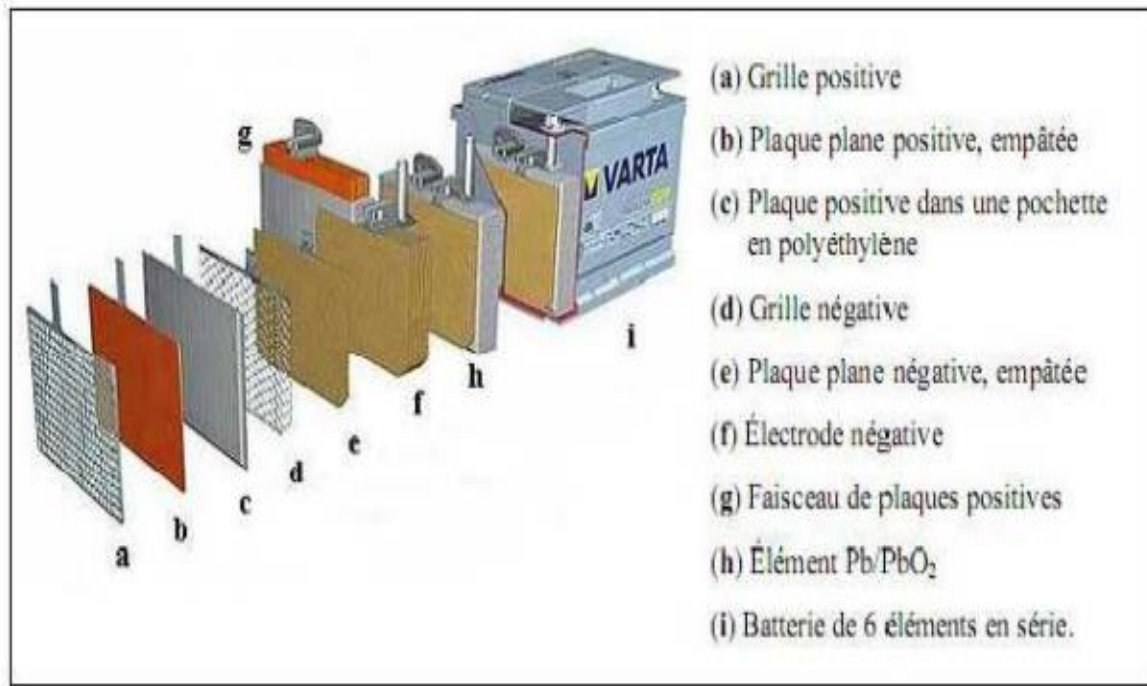
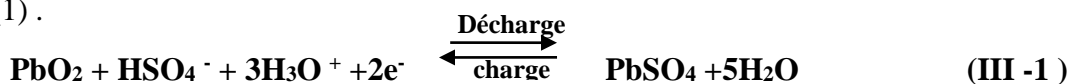


Figure III.4 : Vue éclatée d'une batterie de démarrage

III.B.3. Principe de fonctionnement de l'Accumulateur au plomb ouvert

En décharge, les matériaux actifs positifs et négatifs produisent, respectivement par réduction et par oxydation, des ions Pb^{2+} (fig.III.5) qui, en se combinant avec des ions sulfates contenus dans l'électrolyte, se fixent en cristaux de sulfate de plomb à la surface de l'électrode. Cette transformation du bioxyde de plomb et du plomb spongieux porte le nom de "Double sulfatation". L'électrode où a lieu l'oxydation est appelée anode et celle où a lieu la réduction, la cathode. [80]

L'électrode positive a un comportement de cathode en décharge car le PbO_2 est réduit en $PbSO_4$, et devient anode en charge puisque le $PbSO_4$ s'oxyde en PbO_2 selon l'équation (1).



L'électrode négative est anode en décharge (oxydation du Pb en $PbSO_4$) et cathode en charge.



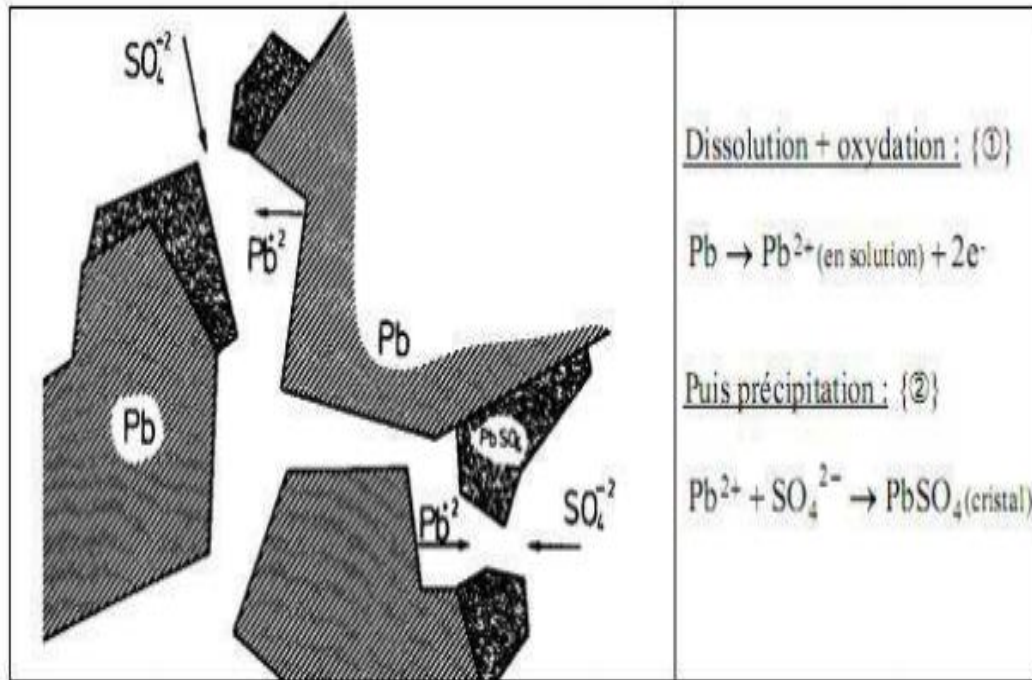
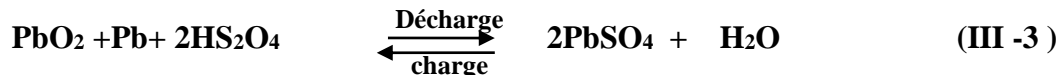
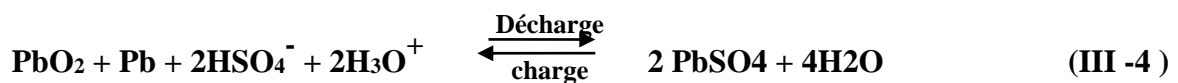


Figure III.5 : Illustration schématique du mécanisme de dissolution-précipitation au sein des pores de la matière active négative

Ces deux réactions de charge et décharge peuvent se résumer en une seule réaction :



La double sulfatation qui s'écrit aussi, de façon plus rigoureuse :



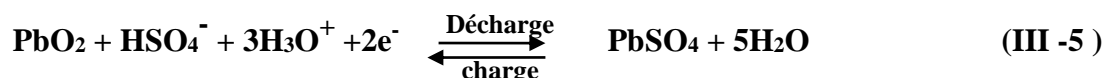
L'équation bilan (3) de l'élément traduit une consommation d'acide sulfurique et une production d'eau lors de la décharge d'un élément.

III.B.3.1. Les principales réactions en charge-décharge :

Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de l'évolution des matériaux actifs (équations (1) et (2)), une autre

réaction (dite secondaire) se produit en permanence au sein de l'accumulateur :
l'électrolyse de l'eau. Les principales réactions en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc :

A l'électrode positive :



Production permanente de dihydrogène (gaz)

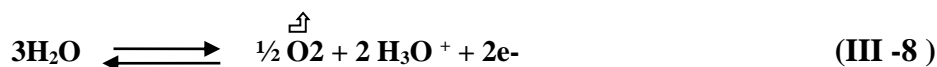


A l'électrode négative

Rappel de la réaction de la matière active négative :



Production permanente de dioxygène (gaz)



III.B.3.2. Description qualitative des réactions en charge et décharge:

En charge, le phénomène prépondérant pour l'élément est la reconstitution d'acide sulfurique au sein des électrodes. La concentration d'acide croît rapidement à proximité de l'interface réactionnelle. Ce phénomène est amplifié, côté positif, par une consommation d'eau. Il en résulte un engorgement du matériau actif en une solution d'acide très concentrée, plus visqueuse et plus dense que l'électrolyte situé entre les électrodes. Cet acide concentré glisse le long des parois des électrodes vers le fond du bac. Les densités de l'électrolyte devenu hétérogène sont d'environ 1,15g.cm⁻³ pour l'électrolyte situé entre les électrodes et de 1,45g.cm⁻³ pour celui qui se trouve à l'intérieur des électrodes. [81]

Après une recharge relativement profonde, une importante quantité d'acide sera reconstituée. Vers 90% de recharge, l'électrolyte est "stratifié", c'est-à-dire que la partie basse des éléments contient de l'électrolyte concentré et la partie haute de l'électrolyte

dilué. Arrêter la charge à ce stade aurait des conséquences désastreuses, à savoir un fonctionnement hétérogène des électrodes.

A mesure que l'état de charge de la batterie augmente, la réaction de recharge des matériaux actifs devient plus difficile (cristaux de sulfate plus rares, donc moins accessibles) et c'est la réaction secondaire d'électrolyse de l'eau qui se substitue progressivement à la réaction de charge proprement dite. La phase de fin de charge est alors qualifiée de surcharge, signifiant que la majorité du courant fourni à la batterie ne contribue qu'à la réaction d'électrolyse de l'eau [82].

Pendant la décharge, les ions sulfates actifs sont ceux situés à proximité de l'interface réactionnelle et donc contenus dans le volume poreux de l'électrode. Ces ions sulfates se lient aux ions Pb^{2+} produits par la réaction de décharge, pour former du sulfate de plomb insoluble qui cristallise dans les pores. Tout au long de la décharge, les conditions de la réaction se dégradent sous l'effet combiné des processus suivants :

- La cristallisation du sulfate de plomb consomme des ions sulfates, faisant chuter la concentration de ce réactif dans le volume poreux des électrodes.
- Ces cristaux de sulfate, non conducteurs, font progressivement décroître, par recouvrement, la surface réactionnelle.
- Le sulfate formé occupant un volume sensiblement plus grand que le matériau initial consommé, le volume poreux occupé par l'électrolyte tend à se restreindre, chassant ainsi l'électrolyte actif du sein des électrodes.

Face à ces trois processus qui se conjuguent pour dégrader les conditions de la décharge, un processus tente de rétablir la situation, ou plus exactement d'atténuer la dégradation : il s'agit de la diffusion, vers l'intérieur des électrodes, des ions sulfates contenus dans l'électrolyte entourant ces électrodes. Cette diffusion est lente, et plusieurs heures sont nécessaires pour en obtenir une efficacité maximum.

III.B.4. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb:

Le processus technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb comporte plusieurs étapes. Celles-ci sont illustrées sur la figure (III.6).

III.B.4.1.Préparation de la grille :

La grille est l'élément de base de la batterie, elle joue le rôle de support pour la masse active et assure la conduction électrique. Pour sa préparation, on utilise généralement un alliage plomb-antimoine (Pb-Sb) ou plomb-calcium (Pb-Ca). L'alliage Pb-Sb (3-5 % en Sb) a fait

l'objet de plusieurs travaux .Le but de ces études est d'améliorer les propriétés électriques et surtout mécaniques des grilles. L'inconvénient majeur des batteries utilisant ce type d'alliage est leur autodécharge essentiellement due à la faible surtension d'hydrogène sur l'antimoine. L'une des solutions préconisées est l'ajout de sélénium ou le remplacement total de l'antimoine par le calcium. La préparation d'un tel alliage nécessite des conditions opératoires sous atmosphère contrôlée. Pour des raisons économiques et techniques, les grilles à base d'antimoine sont les plus utilisées dans l'industrie des accumulateurs au plomb. [83]

III.B.4.2.Préparation de l'oxyde:

L'oxyde de plomb est obtenu par deux méthodes, soit par pulvérisation du plomb fondu, ou par la méthode dite «Ball-milling » qui consiste en une friction à l'air des billes de plomb métallique qui s'oxyde en PbO. On obtient généralement un mélange de 75 % d'oxyde et 25 % de plomb métallique, cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C.

III.B.4.3.Préparation de la pâte :

La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde à l'eau déminéralisée. Une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 g/cm³ est ensuite ajoutée progressivement au cours de la réaction. Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO₄, PbO.PbSO₄, 3PbO. PbSO₄.H₂O . [84]

Les différents auteurs ayant traité ce sujet ont montré que la composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température.

III.B.4.4.Mûrissage des plaques :

Après l'opération d'empattage, les plaques subissent un mûrissage. Cette étape consiste à laisser les plaques dans une atmosphère humide pendant 24h suivie d'un séchage pendant une autre période de 24h.

Le rôle de cette opération est d'oxyder le reste de Pb en PbO, rendre la masse plus consistante, oxyder la surface de la grille qui se recouvre d'une fine pellicule d'oxyde, réduire la teneur en plomb métallique et augmenter la porosité pour faciliter la diffusion de l'acide dans la plaque.

La qualité et la quantité des sulfates présents dans la pâte dépendent du mode de curing. Certains auteurs ont montré qu'à une température de curing supérieure à 70 °C et en présence d'humidité, le sulfate tétrabasique prédomine.

III.B.4.5. Formation des plaques :

Après mûrissage, les plaques sont formées dans l'acide sulfurique de densité 1,05 avec un programme propre à chaque type de plaque. Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées.

Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb. La durée de vie de l'accumulateur au plomb est essentiellement liée à la qualité de la plaque positive dont la capacité électrique diminue graduellement au cours des cycles charge décharge.

Cette diminution de la capacité est en général due aux phénomènes suivants [85]:

- Désintégration de la masse de PbO_2 résultant de la corrosion de la grille
- Diminution de la surface active due au changement morphologique au cours du cycle charge-décharge et isolation électrique de certaines parties de la masse par détérioration de la grille, et formation d'une couche passivante de $PbSO_4$ non conductrice.

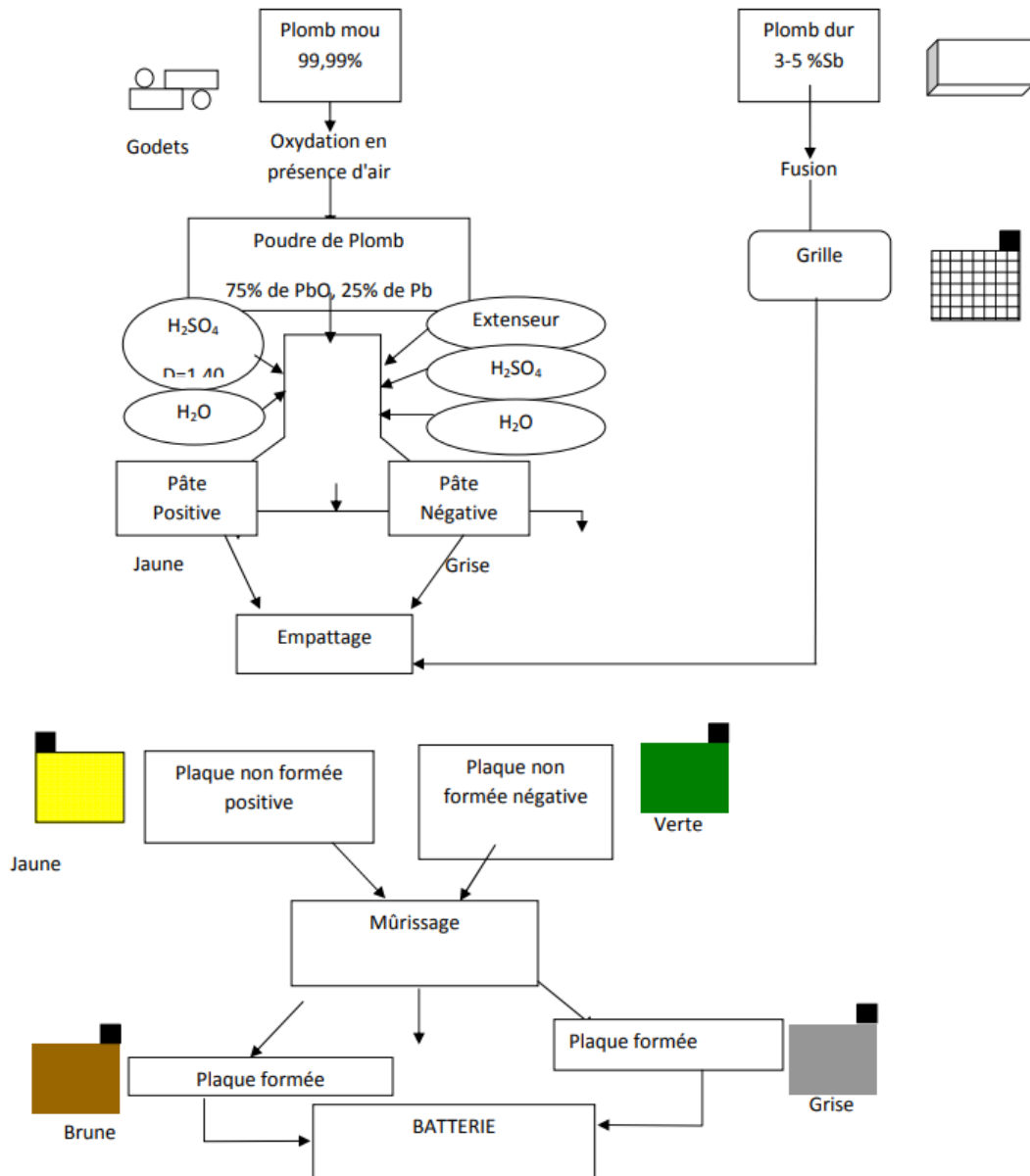


Figure III.6 : Schéma représentatif des différentes étapes de fabrication d'une batterie

III.B.5. Les caractéristiques électriques

III. B.5.1. Notion de capacité

De façon générale, la **capacité C** d'une cellule représente la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définies.

Elle s'exprime en général en ampères-heures (Ah) et est donnée par la loi de Faraday :

$$C = z \cdot F = I \cdot t$$

z : nombre de charges électroniques échangées

F : constante de Faraday (96500 C. mol⁻¹)

I : intensité du courant de décharge en A

t : le temps de décharge en s

La capacité théorique d'une cellule notée **C_{th}**, qui ne dépend pas des paramètres de décharge mais uniquement de la quantité de moles de matière active qui intervient dans la réaction, représente la quantité d'électricité qui serait délivrée si toute la matière était utilisée. En tenant compte des couples chimiques en présence, chaque cellule possède ainsi une capacité théorique massique basée uniquement sur la masse molaire des matériaux actifs participant et limitant la réaction de décharge. Elle s'exprime généralement en Ah.Kg⁻¹ et elle est déterminée par la loi de Faraday :

$$C_{th} = (z \cdot F) / M_{Ma} = (z \cdot 26,8) / M_{Ma}$$

z : nombre de charges électroniques échangées

F : constante de Faraday (26,8 Ah.mol⁻¹)

M_{Ma}: masse molaire de la matière active limitant la réaction en kg. mol⁻¹

L'équation bilan de la cellule au plomb-acide est donnée par l'équation I.3. La quantité de matière active qui limite généralement la réaction est la matière active positive, soit la quantité de PbO₂, la capacité théorique de la cellule au plomb-acide se rapporte donc uniquement à celle-ci. La capacité théorique de la cellule est donc :

$$C_{th} = (2 \cdot 26,8 \cdot 1000) / 239,2 = 224 \text{ Ah.kg}^{-1} \text{ de matière active positive}$$

Il convient de souligner qu'en réalité seule une partie de la matière est réellement active.

On définit alors une capacité effective notée C_{eff} , comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constant.

$$C_{\text{eff}} = I \cdot t$$

I : intensité du courant de décharge en A

t : le temps de décharge en h

Cette capacité dépend de la tension minimale acceptée, que l'on choisit comme tension de fin de charge, du courant de décharge et de la température. Les conditions de décharge doivent être définies avant toute évaluation d'une capacité effective. Cette capacité effective rapportée à la capacité théorique nous permet de déterminer le taux d'utilisation de la matière. Notons en particulier que le taux d'utilisation de la matière active positive [86].est de l'ordre de 55%. On définit aussi C_n , la **capacité nominale**. C'est la capacité effective donnée par le constructeur. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de référence est différente selon la technologie de la batterie plomb-acide :

- pour les batteries de traction : la capacité est définie au régime 5h, c'est-à-dire en C_5 ,
- pour les batteries stationnaires : la capacité est définie au régime 10h (C_{10}),
- pour les batteries de démarrage : la capacité est définie au régime 20h (C_{20}).

Du point de vue de la nomenclature, la capacité qui peut être restituée par une cellule en 5h jusqu'à ce que la condition d'arrêt en tension fixée soit atteinte est appelée la capacité en régime 5h et est noté C_5 . Le courant de décharge en régime 5h est noté I_5 . De telle sorte que si une batterie a une capacité en régime 5h de 100Ah, le courant I_5 correspondant vaut par définition 20A (100/5). La **capacité mesurée** C_m est la capacité effective mesurée lors d'un test électrique. La capacité mesurée au début de la mise en fonctionnement de la cellule est appelée la capacité initiale C_0 . La capacité nominale d'une batterie correspond généralement à cette capacité initiale [87]

III. B.5.2. Influence du régime de décharge

Dans le cas de cellules au plomb-acide, lorsque le régime de décharge augmente, c'est-à-dire lorsque le courant de décharge augmente, la capacité effective diminue. Plus la densité de courant est élevée et moins la matière active est utilisée.

L'évolution de la capacité effective en fonction du régime ou du courant de décharge est donnée par **la loi de Peukert** [86,88]:

$$C_x = K / I_x^n \iff I_x \cdot t_x = K$$

C_x : capacité effective en Ah

I_x : intensité du courant de décharge en A

t_x : le temps de décharge en h

K : constante

n : la constante de Peukert

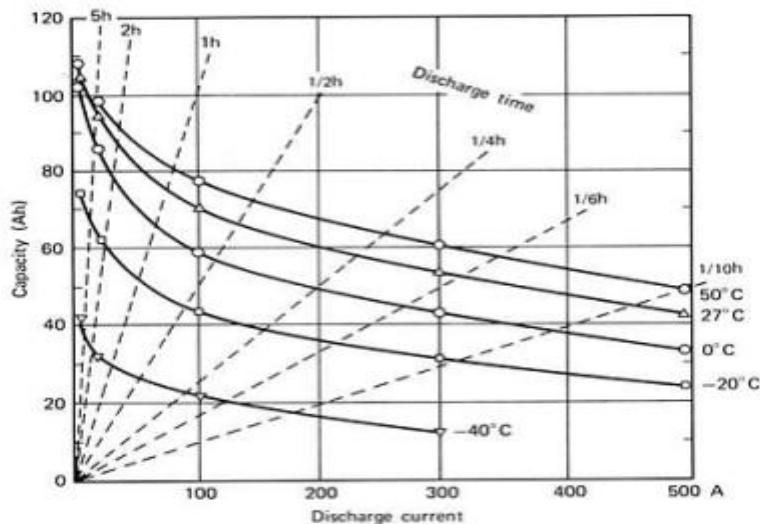


Figure III7: Capacité effective d'une cellule au plomb-acide à différents courant de décharge et à différentes températures [86].

Cette équation simple permet de calculer le temps nécessaire à une batterie, possédant une constante n (unique selon sa fabrication et son modèle), pour effectuer une décharge à un courant constant. La plupart des fabricants de batteries spécifient leur capacité nominale pour une durée de référence t , par exemple $C_t = 100Ah$. Si pour cet exemple $t = 20h$, alors le courant de décharge $I_{20} = 5A$. La loi de Peukert peut être utilisée pour calculer la capacité C_{t1} qui peut être déchargée par la batterie à un courant de décharge I_{t1} , selon la formule suivante :

$$C_{t1} = C_t (I_t / I_{t1})^n$$

La décharge totale s'effectuera en t_1 heures

Conclusion

Conclusion

La corrosion de collecteur du courant (alliages des grilles) et la sulfatation des plaques négative et positive limitent fortement la durée de vie de la batterie au plomb acide. De nombreuses recherches sont consacrées et beaucoup de soins sont apportés aux alliages des grilles, car c'est souvent la corrosion des grilles qui limite la durée de vie des batteries au plomb, le choix du métal des grilles reste limité. Le plomb est à peu près le seul métal qui supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion.

les alliages Pb – Sn étaient soumis à des tests de corrosion dans une solution de 0,5 M H_2SO_4 , les échantillons possédant de grosses cellules étaient associés à une meilleure résistance à la corrosion électrochimique que les échantillons cellulaires fins. Rezaei et Damiri ont également indiqué que le contrôle des variables de solidification avait un effet important sur le comportement électrochimique des alliages de batterie au plomb-acide. études sur la résistance à la corrosion électrochimique des alliages Pb – Sn dans la littérature ont été réalisées dans des conditions de refroidissement à l'air sans fournir d'informations sur l'effet de la microstructure sur le comportement électrochimique de tels alliages. D'autre part, il est impossible d'obtenir la même microstructure pour comparer les résultats obtenus.

Références

Références

- [1] K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, Chemistry of Lead, University of Warsaw, Warsaw, Poland. (2009) 762–771.
- [2] P.C. Frost, E. Littauer, H.C. Wesson, Corrosion of Lead and its Alloys, 1 (2010) 2053–2067.
- [3] Pourbaix M, De Zoubov N, Vanleughenaghe C, and Van Rysselberge P ,Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, pp. 485–492. New York: Pergamon Press; figure from p. 489., (1966).
- [4] A.J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Chapter I-5 Lead. 1 (1973) 235–347.
- [5] L.. Perry, T.J. Wilkinson, Synthesis of high-purity α - and β -PbO and possible applications to synthesis, Applied Physics A. 80 (2007) 77–80.
- [6] M. Taguchi, H. Sugita, Analysis for electrolytic oxidation and reduction of PbSO₄ / Pb electrode by electrochemical QCM technique, Journal of Power Sources. 109 (2002) 294–300.
- [7] Plomb et alliages de Plomb, Technique de l'ingénieur M510, n.d. 4
- [8] D.M. Rice, J.E. Manders, A review of soft-lead specifications in the light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries Pasminco, Journal of PowerSources. 67 (1997) 251–255.
- [9] J.R. Pierson, Control of vital chemical processes in the preparation of lead-acid battery active materials, Journal of Power Sources. 158 (2006) 868–873.
- [10] L.T. Lam, J.D. Douglas, R. Pillig, D.A.J. Rand, Minor elements in lead materials used for lead / acid batteries, Journal of Power Sources. 48 (1994) 219–232.
- [11] M. Maja, N. Penazzi, Effect of some elements on oxygen reduction and hydrogen evolution at lead-acid battery negative plates, Journal of Power Sources. 22 (1988) 1–9.
- [12] L.T. Lam, O. V Lim, N.P. Haigh, D.A.J. Rand, J.E. Manders, D.M. Rice, Oxide for valve-regulated lead – acid batteries, Journal of Power Sources. 73 (1998) 36–46.
- [13] M.M. Burashnikova, I. V. Zotova, I.A. Kazarinov, Pb-Ca-Sn-Ba Grid Alloys for Valve-Regulated Lead Acid Batteries, Engineering. 5 (2013) 9–15.
- [14] E. Jullian, L. Albert, J.L. Caillerie, New lead alloys for high-performance lead – acid batteries, Journal of Power Sources. 116 (2003) 185–192.
- [15] Z. Bakour, A. Dakhouché, Electrochemical Corrosion of Pb-Sn and Pb-Sb Alloys for Lead-Acid Battery Applications, Acta Phys. Pol., A. 134 (2018) 103–105.
- [16] A. Pola, M. Gelfi, M. Modigell, R. Roberti, Semisolid lead-antimony alloys for cars batteries, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 20 (2010) 1774–1779.

Références

- [17] K.Marbouh, S. Saissi, M. Larouech, Y. A I T Yassine, M.Kaddami, L. Zerrouk, A. Ibnlfassi, E. Saad, study of structural hardening mechanisms of pbsbal alloys for the new generation battery grids, *Journal of Science and Arts*. 3 (2015) 257–268.
- [18] S. Guruswamy, *Engineering properties and applications of lead alloys*, Chapter 2 *Properties of Lead and Its Alloys*, University of Utah Salt Lake City, Utah, 2000.
- [19] R.D. Prengaman, , In: *Proceedings of the 7th International Lead Conference*, “Pb-80”, Madrid, Lead Development Association, London, UK,. (1980) 34.
- [20] K. Fuchida, W.F. Gillian, L.E. Gardiner, D.W.H. Lambert, J.E. Manders, D.A.J. Rand, Towards improved manufacture panel discussion of lead / acid batteries, *Journal of Power Sources*. 38 (1992) 197–227.
- [21] E.C. Rollason, *Metallurgy for engineers*, fourth ed., Edward Arnold Ltd., London, (1980) 96.
- [22] W.R. Osório, D.M. Rosa, L.C. Peixoto, A. Garcia, Cell / dendrite transition and electrochemical corrosion of Pb – Sb alloys for lead-acid battery applications, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 6567–6572.
- [23] H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International. (2010).
- [24] R.D. Prengaman, Improvements to active material for VRLA batteries, *Journal of Power Sources*. 144 (2005) 426–437.
- [25] E.E. Schumacher, G. Bouton, Age hardening lead-calcium, *Alloys Metals and Alloys* 1. (1930) 405–409.
- [26] V.P. Itkin, C.B. Alcock, The Ca-Pb (calcium-lead) system, *Journal of Phase Equilibria*. 13 (1992) 162–169.
- [27] J. Perkins, G.R. Edwards, Review Microstructural control in lead alloys for storage battery application, *Journal of Materials Science*. 10 (1975) 136–158.
- [28] A. DELWASSE, Propriétés des alliages Étain et alliages d ’ étain, *Techniques de l’Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*. M 520 (n.d.) 1–15.
- [29] J. Xu, X. Liu, X. Li, E. Barbero, C. Dong, Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H₂SO₄ solution, *Journal of Power Sources*. 155 (2006) 420–427.
- [30] Prengaman, R.D., in: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier. 4 (2009) 648.
- [31] L.C. Peixoto, W.R. Osório, A. Garcia, The interrelation between mechanical properties , corrosion resistance and microstructure of Pb – Sn casting alloys for lead-acid battery components, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 621–630.

Références

- [32] D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.F. Nelson, R.D. Prengaman, Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 107. 107 (2002) 280–300.
- [33] H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, Handbook, Desk Edition Second, ASM International, 2010.
- [34] R.D. Prengaman, Improved grid alloys for deep-cycling lead-calcium batteries, *Journal of Power Sources*,. 33 (1991) 13–20.
- [35] E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz, Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries : Effect of composition , metallographic state and voltage conditions, *Journal of Power Sources*,. 161 (2006) 666–675.
- [36] R.D. Prengaman, The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids, *Journal of Power Sources*. 67 (1997) 267–278.
- [37] B. Zoulikha, Etude de l'évolution de la conductivité de la couche de corrosion obtenue sur différents alliages de plomb Pb-Sn et Pb-Sb, thèse, 2011.
- [38] R.K. Shervedani, A.Z. Isfahani, R. Khodavisy, A. Hatefi-mehrjardi, Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb – Ca – Sn – Li grid alloy in H₂SO₄ solution, *Journal of Power Sources*. 164 (2007) 890–895.
- [39] L. Albert, A. Chabrol, L. Torcheux, P. Steyer, J.P. Hilger, Improved lead alloys for lead / acid positive grids in electric-vehicle applications, *Journal of Power Sources*. 67 (1997) 257–265.
- [40] D. Slavkov, B.S. Haran, B.N. Popov, F. Fleming, Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries, *Journal of Power Sources*. 112 (2005) 199–208.
- [41] G. Bourguignon, Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque, Thèse UHP-Nancy 1. (2003).
- [42] M.M. Burashnikova, I.A. Kazarinov, I. V Zotova, Nature of contact corrosion layers on lead alloys : A study by impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*. 207 (2012) 19–29.
- [43] G.W. Watson, S.C. Parker, Ab initio calculation of the origin of the distortion of α -PbO, *PHYSICAL REVIEW B*. 59 (1999) 8481–8486.
- [44] B. zoulikha, Relation entre les propriétés mécaniques, résistance à la corrosion et la microstructure des alliages de Pb de l'accumulateur au plomb, thèse, 2019.
- [45] J. Pohl, H. Rickert, Zur Kinetik der Bleidioxid-Elektrode, *Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*. 95 (1975) 59—64.

Références

- [46] O. Saoudi, M. Matrakova , A. Aleksandrova , L. Zerroual, Electrochemical behavior of PbO₂/PbSO₄ electrode in the presence of surfactants in electrolyte, *Arabian Journal of Chemistry* (2020) 13, 5326–5331.
- [47] N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B. Halliwell, the preparation of lead dioxide for xray, *J. Appl. Chem.* 16 (1966) 180–184.
- [48] L.M. Droessler, Lead Oxides for Photovoltaics, University of Oxford Department of Materials. (2012).
- [49] L. Pauling, J.H. Sturdivant, XV. The crystal structure of brookite., *Crystalline Materials.* 68 (1929) 239–256.
- [50] W.Mindt, Electrical Properties of Electrodeposited PbO₂ Films, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1076–1080.
- [51] D. Pavlov, B.. McNicol, in:., D.A.. . Rand, (Eds.), Power sources for electric vehicles, Elsevier, Amsterdam. (1984) 162.
- [52] K. Micka, M. Svata, study of structural factors of lead-acid battery electrodes, *Journal of Power Sources.* 4 (1979) 43–51.
- [53] D. Kordes, Charakterisierung von Plusmassen aus Blei-Batterien durch Röntgenstrahlbeugung, *Chemie Ingenieur Technik.* 38 (1966) 638–642.
- [54] S.M. Caulder, A.C. Simon, Thermal Decomposition Mechanism of Formed and Cycled Lead Dioxide Electrodes and Its Relationship to Capacity Loss and Battery Failure, *J. Electrochem. Sac.* 121 (1974) 1546–1551.
- [55] P. Reinhardt, M. Vogt, K. Wiesener, zum verlauf der entladereaktion positiver aktivmassen des bleiakkumulators, *Journal of Power Sources.* 1 (1976) 127–139.
- [56] D. Pavlov, Lead-acid batteries science and technology, part 1, chapter 2011
- [57] M. Perrin, "Contribution a l'amelioration des batteries au plomb fermees pour Implication au vehicule electrique", These de doctoral (2001), Universite de Nancy 1 – France
- [58] H. Bode, "Lead-acid batteries", John Wiley & Sons, London (1977)
- [59] P. Ruetschi, "Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries", *Journal of Power Sources*, 127 (2004), pp. 33-44
- [60] G. Dillenseger, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours" thèse de doctorat, Université de Montpellier ii, 2004, P 195.
- [61]. B. Culpin, A. F. Hollenkamp, D. A. J. Rand, *J. Power Sources.*, 38 (1992) 63.
- [62]. R. F. Nelson and D. M. wisdom, *J. Power. Sources.*, 33 (1991) 165-185.

Références

- [63]. E. Hamcenoja, T. Laitinen, G. Sundholm, A. Yli-Pentti *Electrochim Acta.*, 34 (1989) 223.
- [64]. 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 Triangl Park, NC, USA,1982.
- [65]. D.Toufik , G. Abdehamid, D.Achour, Study of effect of tin on the electrochemical properties of cycled PbSn alloys of lead-acid battery, *Algerian Journal of Chemical Engineering* 01 (2021) 01–07
- [66]. R. F. Nelson and D. M. wisdom, *J. Power. Sources.*, 33 (1991) 165-185.
- [67]. U. Hullmeine, E. Voss and A. Winse *J. Power sources.*, 30 (1990) 99- 105.
- [68]. D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 27.
- [69]. K. Takahashi. N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jinbo. *J. Power Sources.*, 30 (1999) 23.
- [70]. B.J. Carter, S.D. Stefano, L. Whitcanack, Ext. abst. No. 94, Vol. 86-2, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1986, p.133.
- [71]. D. Slavov, B.S. Haran, B.n. N. Popov. F. Fleming. *Journal of Power Sources.*, 112 (2002) 199-208.
- [72]. E. Rocca, J. Steinmetz, *Electrochemical Acta.*, 44 (1999) 4611-4618.
- [73]. H. Nakashima and S. Hattori, *Proc. Pb 80 Int. Lead Conf.*, Madrid, 1980, p. 80.
- [74]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja and N. penazzi, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 27-33
- [75]. H. Doring, J. Garche, H. Dietz and K. Wiessener, *J. Power Sources.*, 30 (1990) 41-46.
- [76]. F. Arifuku, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. App. Electrochem.*, 9 (1970) 629.
- [77] Merrouche, W., H. Tebibel, and A. Malek. "Développement sous Proteus® d'un régulateur basé sur un algorithme de charge efficace et sécurisée pour batteries au plomb dans un système photovoltaïque." *Revue des Energies Renouvelables SIENR* 12.175-186 (2012): 25.
- [78] Perrin, Marion. Contribution à l'amélioration des batteries au plomb fermées pour l'application au véhicule électrique. Diss. Nancy 1, 2001.
- [79]. Maccario, Magalie. Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO₄ optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Détermination du mécanisme de désintercalation/intercalation du lithium à partir de ces matériaux. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2007.
- [80] NOURI, Imene. Etude des caractéristiques au physico-chimique de la masse active de la plaque positive de l'accumulateur au plomb usagé. Diss. 2015.

Références

- [81] Lefrou, Christine, Pierre Fabry, and Jean-Claude Poignet. "2-DESCRIPTION SIMPLIFIÉE DES SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES." *Electrochimie*. EDP Sciences, 2021. 53-122.
- [82] Abouhilou, Fadi. *Etude physico-métallurgique d'un alliage à base de plomb pour une grille de batterie d'accumulateurs d'électricité pour le grand-Sud*. Diss. Alger, 2004.
- [83] Foudia, Malika. *Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de α -PbO₂*. Diss. 2018.
- [84] Thouret, Jean-Claude, and Robert D'ercole. "Vulnérabilité aux risques naturels en milieu urbain: effets, facteurs et réponses sociales." *Cahiers des sciences humaines*. ORSTOM 32.2 (1996): 407-422.
- [85] Lajnef, Walid. *Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides*. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2006.
- [86] H. Bode, *Lead acid Batteries*, Wiley, New York, 1977.
- [87] D. Berndt, *Maintenance-free batteries*, Wiley, Chichester, 1997.
- [88] D. Baert, A. Vervaeet, *Electrochimica Acta*, 44, p.3491, 1999.