

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Mesures potentiodynamiques.

IV.1.1 Voltamétrie cyclique VC.

Avant toute expérience potentiodynamique, le potentiel de l'électrode de travail est maintenu au potentiel de dégagement de l'hydrogène pendant 20 minutes à fin de réduire toutes impuretés pouvant exister sur la surface. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un logiciel NOVA 1.10, permettant l'acquisition et l'exploitation des résultats obtenus. La rampe est faite de manière à balayer le potentiel de l'électrode de travail entre -1.2V et 0.7 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄saturé avec une vitesse de balayage 10 mV/s. Nous avons réalisé en tout 100 cycles de charge-décharge pour chaque alliage.

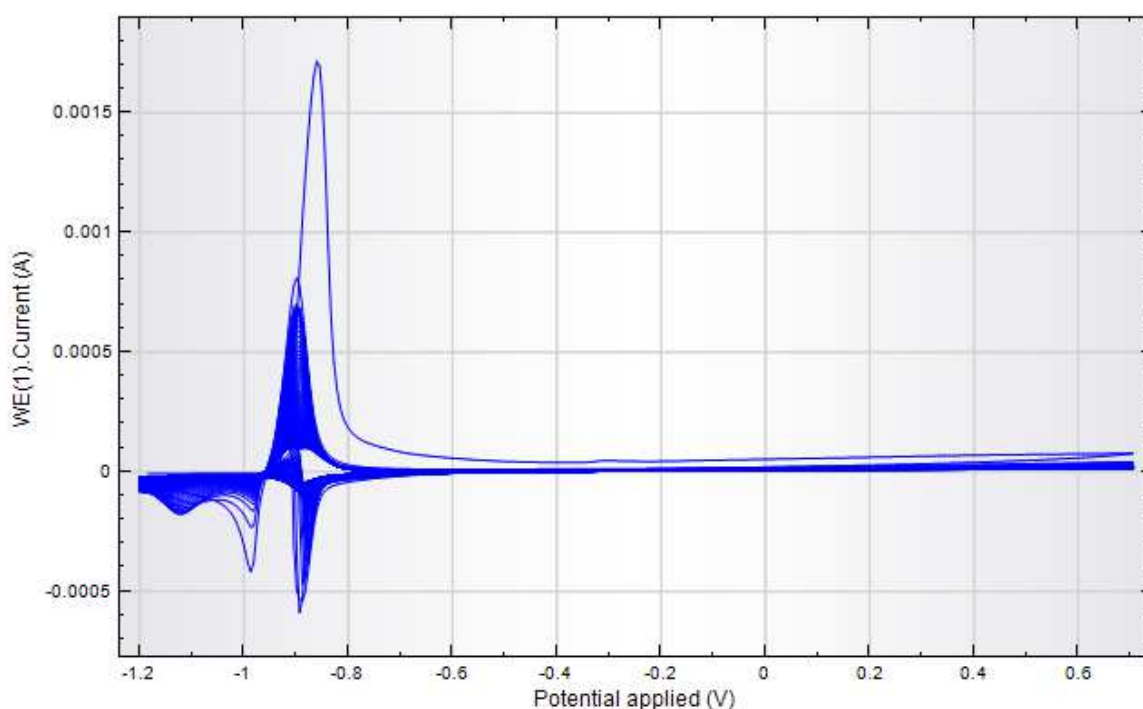
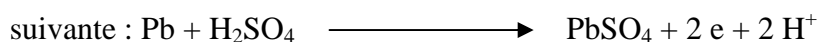


Figure IV.1 : Exemple d'un voltampérogramme cyclique de 100 cycles Pb 2 % Sn

Un cycle débutant du potentiel de dégagement d'hydrogène (-1.2V) est élustré sur la figure IV.2 On remarque que lorsque le potentiel augmente anodiquement, on obtient un pic noté (A1) relatif à l'oxydation de Pb en PbSO₄ vers -860 mV selon la réaction



A ce moment l'électrode se recouvre d'une couche de PbSO_4 est le courant d'oxydation se trouve rapidement diminué (cinétique contrôlée par diffusion). L'entacement des cristaux de PbSO_4 se fait de manière à bloquer toute issue à l'arrivée des ions SO_4^{2-} à la surface du substrat et l'électrode est passivée. En augmentant le potentiel un petit pic vers -442 mV noté (A2) correspondant à l'oxydation de Pb en $\alpha\text{-PbO}$. Ceci est expliqué par différents chercheurs comme étant le résultat de la réaction de Pb^{2+} et l'ion O^{2-} qui est capable de franchir la couche dense de PbSO_4 à cause de son petit volume par comparaison à celui de SO_4^{2-} qui possède un rayon atomique plus grand que celui des pores laissés par les cristaux de PbSO_4 .

Le domaine de passivation continuera après ce dernier pic. Au balayage cathodique après l'arrivée à 700 mV, nous remarquons un petit pic de réduction de PbO en Pb vers -900 mV noté (C1). Plus cathodiquement, nous obtenons un autre pic cathodique de réduction de PbSO_4 en Pb vers -981 noté (C2) figure IV.2

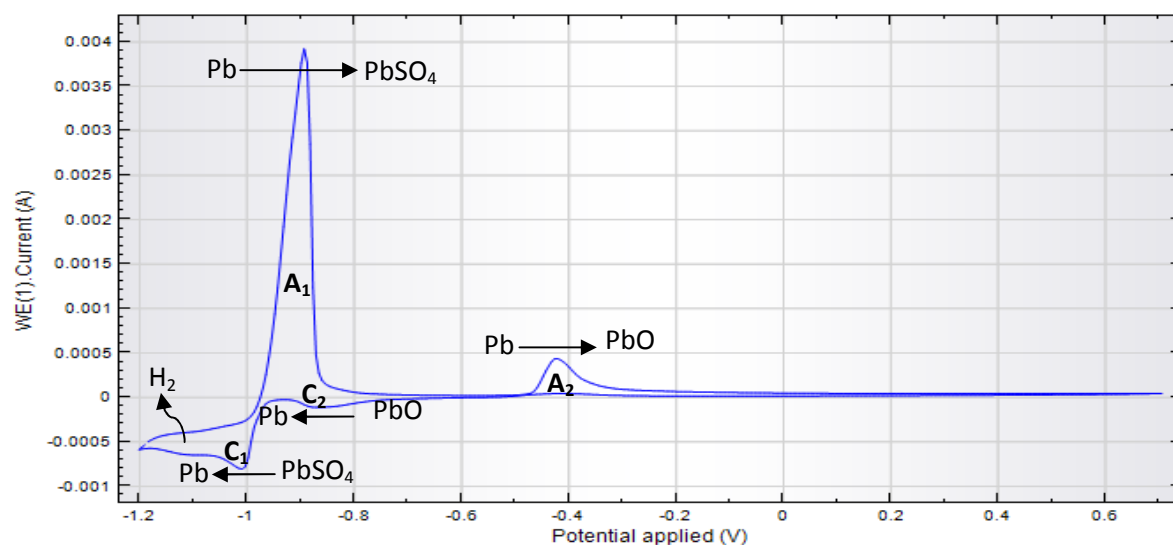


Figure IV.2 : différentes couples dans l'intervalle de potentiel de -1.2 à 0.7 V

IV.1.2 Voltamétrie linéaire VL.

La voltamétrie linéaire est aussi réalisée en balayant le potentiel de l'électrode de travail entre -1.2V et 0.7 V par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé avec une vitesse de balayage 10 mV/s dans l'acide sulfurique à 0.5 M à 25 °C. Nous avons relevé les résultats obtenus pour le courant et le potentiel de corrosion au 10^{ème}, 20^{ème}, 40^{ème}, 60^{ème} et 100^{ème} cycle. Un voltammperogramme type est représenté dans la figure IV.3. Nous constatons sur ce voltammperogramme un pic d'oxydation de Pb en PbSO_4 . Un palier de passivation du plomb est ensuite obtenu. A ce stade toute la surface de l'alliage

est recouverte de Alfa-PbO sous une couche de sulfate de plomb. Dans le domaine de formation de PbO, on remarque l'apparition d'un petit pic vers 440 mV correspond à l'oxydation de Pb vers PbO.

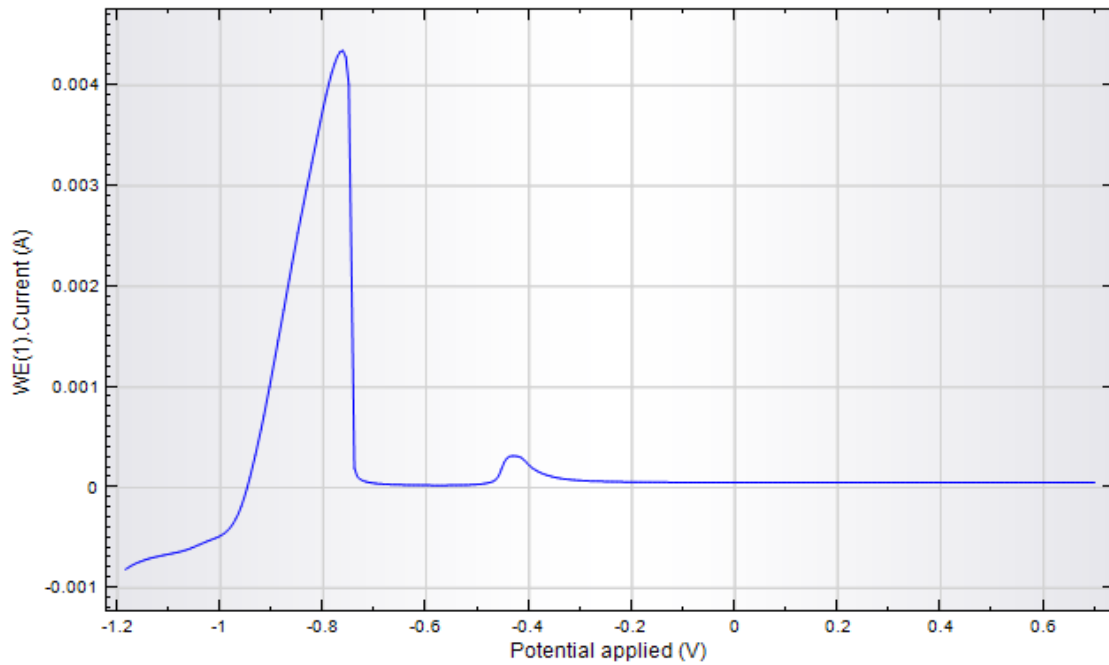


Figure IV.3 : Exemple d'un voltamperogramme linéaire

IV.1.3 courbes de taffel

La superposition des courbes de Taffel des électrodes 0, 0.2 et 2% Sn sont données sur la figure IV.4 au 10^{ème} (a), au 20^{ème} (b), 40^{ème} (c), 60^{ème} (d), 100^{ème} (e).

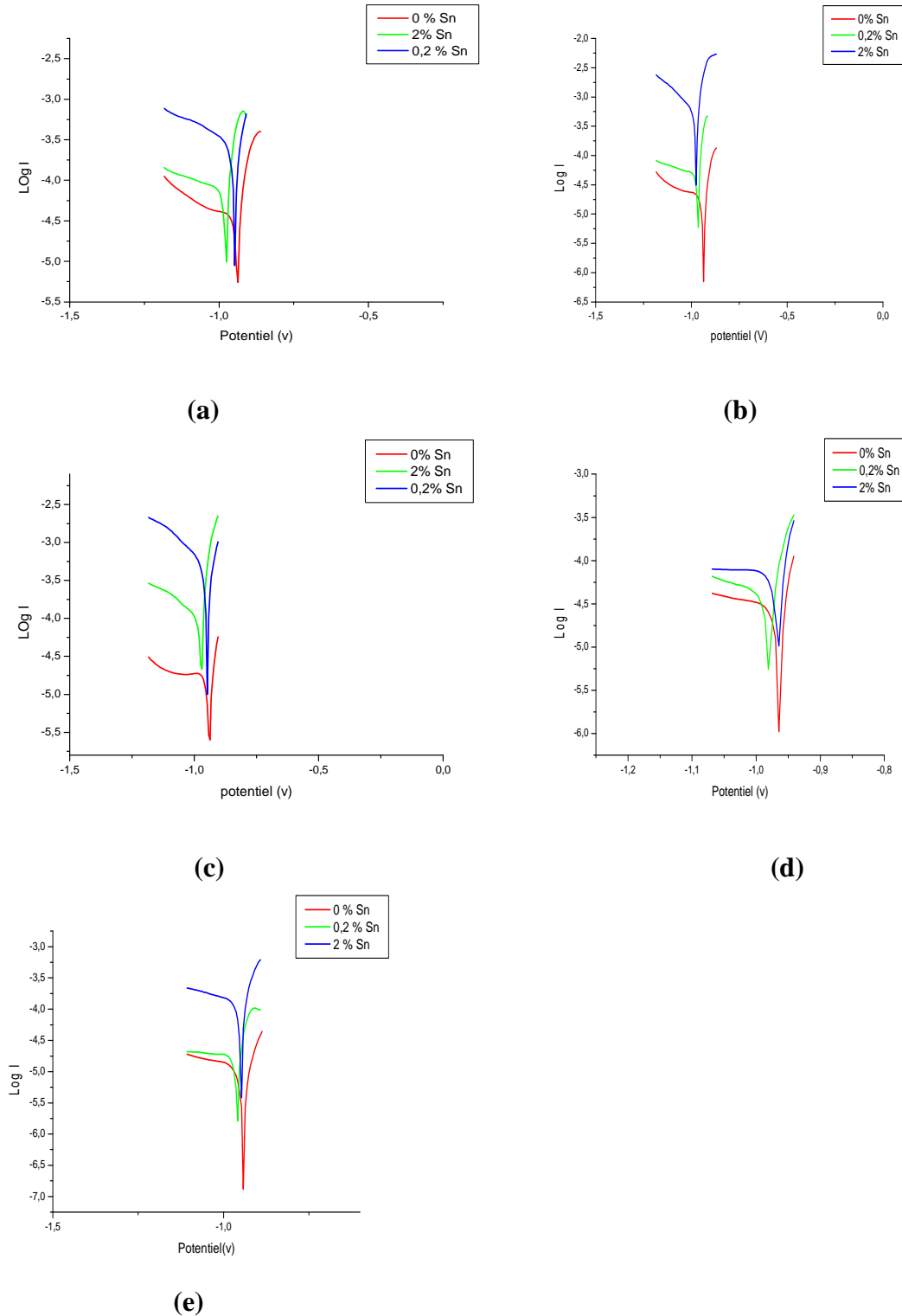


Figure IV.4 Tracés de Taffel : (a) 10 cycles ;(b) 20 cycles ;(c) 40 cycles ;(d) 60 cycles ;(e) 100 cycles.

Les données collectées de ces courbes de Tafel sont reportées sur le tableau IV.1

Tableau IV.1 résultats de I_{corr} et R_p des différents alliages a différents cycles d'après les tracées de Tafel.

N° de cycles	Pb pur			Pb + 0,2%Sn			Pb+ 2%Sn		
	$I_{corr}(\mu A)$	E_{corr} (mv)	R_p (Ω)	$I_{corr}(\mu A)$	E_{corr} (mv)	R_p (Ω)	$I_{corr}(\mu A)$	E_{corr} (mv)	R_p (Ω)
10	19	-937,59	498,97	34,27	-969,82	221,81	107,1	-943,28	103,4
20	7,943	-935,86	13367	18,45	-968,36	356,32	120	-973,21	35,96
40	7,063	-940,65	1419,8	15,35	-971,87	160,28	106,1	-943,82	69
60	4,466	-963,96	564,29	10,049	-976,66	333,44	26,32	-961,86	163,25
100	2,564	-941,16	2867,9	8,953	-970,18	1284,1	42,36	-945	169,54

Pour mieux examiner l'influence de l'étain sur la résistance de couche de corrosion des alliages Pb/Sn, nous avons reporté les résultats obtenus de la densité de courant de corrosion en fonction de nombre de cycles pour les trois échantillons étudiés sur l'histogramme figure IV.5

Nous voyons clairement que le courant de corrosion diminue avec le cyclage. Cela est dû à la croissance de couche de corrosion constituée principalement par le mélange de $PbSO_4$, α -PbO pour les électrodes en Pb et $PbSO_4$, α -PbO et quelques oxydes d'étain pour les alliages de 0.2% et 2% Sn. D'autre part pour un nombre bien défini de cycles, le courant de corrosion augmente en augmentant le taux d'étain au sein de l'alliage de 0 à 2%. L'étain augmente la résistance à la corrosion au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. En d'autres mots, l'étain diminue la résistance de polarisation des alliages Pb/Sn.

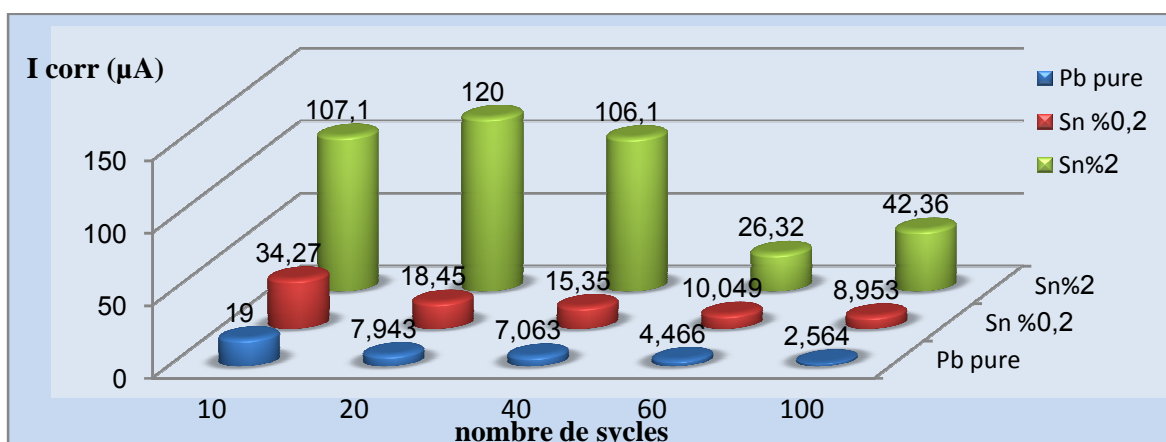


figure IV.5 : Histogramme de l'évolution de courant de corrosion en fonction de nombre de cycles à différentes alliages

La figure IV.6 est une autre façon de démontrer l'effet de l'étain sur la résistance à la corrosion pendant le cyclage.

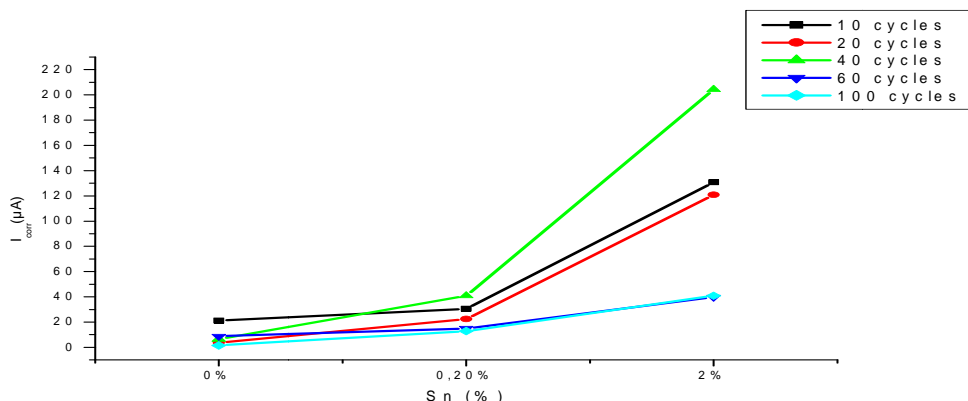


Figure IV.6 : Evolution de courant de corrosion en fonction de nombre de cycles à différents alliages.

IV.1.4 Evolution de potentiel de corrosion.

L'exploitation des données du tableau IV.1 nous a permis le tracé l'évolution de potentiel de corrosion en fonction du nombre de cycles pour les trois électrodes étudiées.

Il est clair que le potentiel des alliages 0.2 et 2% Sn sont plus négatif que celui de plomb pur. Ceci est expliqué du fait que le potentiel de Sn^{2+}/Sn est moins noble que celui de plomb. L'étain lors de son cristallisation dans les joints de grains forme une phase riche en Sn. Comme les joints de grains ont une grande énergie, c'est à cette patrie de la surface de l'alliage que commencera la corrosion inter-granulaire. Pour l'alliage Pb/0.2% Sn, la quantité de 0.2% d'étain n'est susceptible de modifier le potentiel de corrosion. Il est à noter que pour l'alliage 0.2%, la corrosion se manifeste à potentiel plus cathodique que celui de 2% Sn.

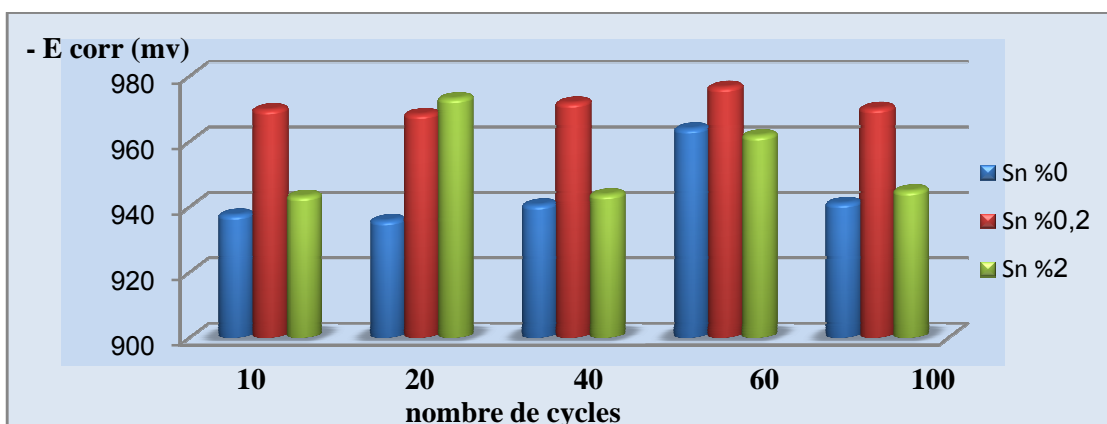


Figure IV.7 : Histogramme de l'évolution de potentiel de corrosion en fonction de nombre de cycles à différents alliages.

IV.1.5 Chronopotentiométrie.

Pour mesurer l'épaisseur de la couche de monoxyde de plomb, nous avons employé la méthode électrochimique de chronopotentiométrie. Elle consiste à réduire la couche de monoxyde galvanostatiquement avec un courant de $-1.5 \mu\text{A}$ à partir de 700 mV jusqu'au potentiel de transition indiquant la réduction totale de PbO . L'épaisseur est calculée au 10^{eme} , 20^{eme} , 40^{eme} , 60^{eme} et au 100^{eme} . Par la loi de Faraday :

$$e = \frac{I * t * M}{n * F * S * \rho}$$

Avec :

- e : l'épaisseur de la couche (μm);
- I : le courant imposé (A)
- t : temps de décharge (s)
- M : la masse molaire de PbO (224 g/mol)
- N : nombre d'électrons échangés
- F : le Faraday (c)
- S : la surface d'électrode (Cm^2)
- ρ : densité de PbO (g/ Cm^3)

De ces courbes nous avons tiré le temps de transition pour chaque électrode. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2: Résultats de temps de décharge par méthode chronopotentiométrique

N° de cycles	0% Sn		0,2% Sn		2%Sn	
	Temps (s)	épaisseur (μm)	Temps (s)	épaisseur (μm)	Temps (s)	épaisseurs (μm)
10	612	14,86	558	13,56	466	11,33
20	647	15,72	600	14,58	501	12,18
40	699	17	627	15,24	528	12,84
60	781	18,98	740	17,98	579	14,08
100	864	21	815	19,8	676	16,43

Les données de tableau IV.2. Sont tracées sous forme d'histogramme de la figure IV.8

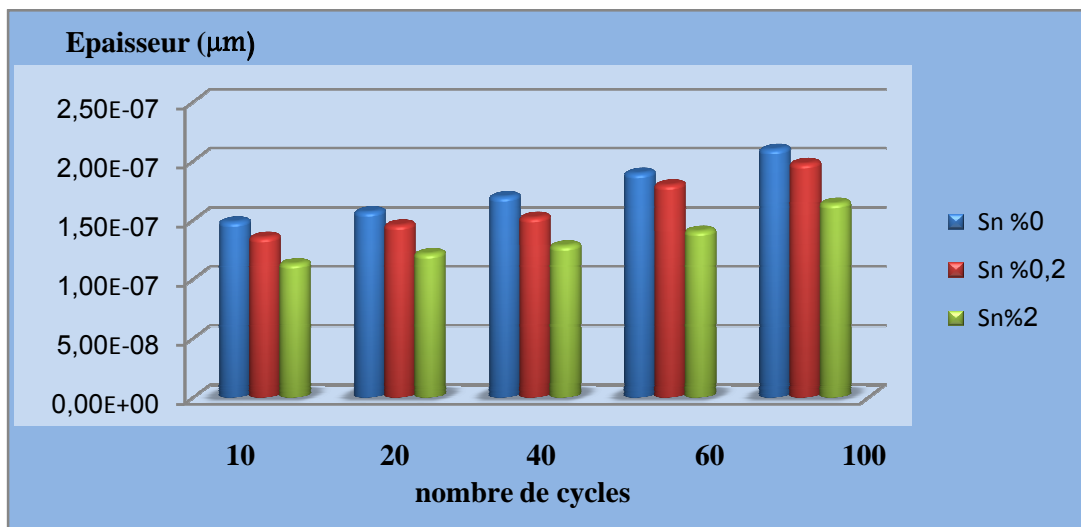


Figure IV.8 : Evolution de l'épaisseur des couches de corrosion en fonction du nombre de cycles pour les trois électrodes étudiées

Evolution de l'épaisseur de la couche de PbO durant le cyclage.

Nous constatons qu'au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, l'épaisseur augmente pour toutes les électrodes.

Effet de l'étain sur l'épaisseur de la couche de PbO au nombre de cycle déterminé

Nous voyons clairement qu'en augmentant le taux de l'étain dans l'alliage, l'épaisseur diminue. Cela est accord avec la littérature. L'étain amincisse la couche de monoxyde de plomb et augmentant ainsi sa conductivité.

IV.1.6 Mesure impédancemétrique.

L'impédance électrochimique est réalisée avec la même potentiostat/galvanostat cité ci-dessus en imposant un courant alternatif de 10 mV d'amplitude (de pic au pic). Et une augmentation logarithmique de la fréquence de 0.01Hz jusqu'à 100KHz.

Les résultats obtenus sont exposés sous forme de diagramme de Nyquist.

Pour comprendre le mécanisme de formation de sulfate et le α -PbO, nous avons mesuré l'impédance de la couche de corrosion ainsi formé à différent nombre de cycles 10, 20, 40, 60 et 100 au potentiel de 700 mV.

Influence du nombre de cycles.

A tout potentiel de polarisation le demi-cercle de la boucle augmente avec l'augmentation de nombre de cycles pour tous les échantillons (figure IV.9 à IV.13).

Influence de l'étain sur la conductivité de la couche de corrosion

Les diagrammes de Nyquist des alliages Pb/0% Sn, Pb/0.2% Sn et Pb/2% Sn au 10^{ème}, 40^{ème} et aux 100^{ème} cycles sont donnés respectivement sur les figure IV.9 à IV.13.

Il est évident que la résistance à chaque nombre de cycles diminue avec l'augmentation de l'étain dans l'alliage. On peut conclure que l'étain améliore la conductivité de la couche de corrosion

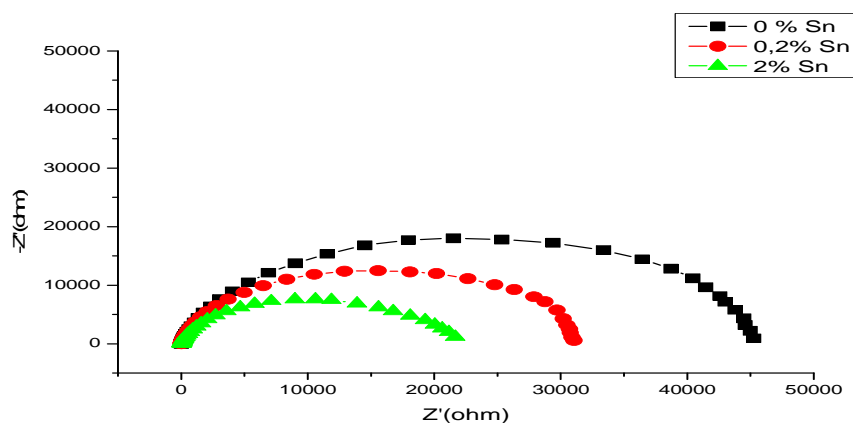


Figure IV.9 : Spectroscopie d'impédance des différents alliages au 10^{ème} cycle

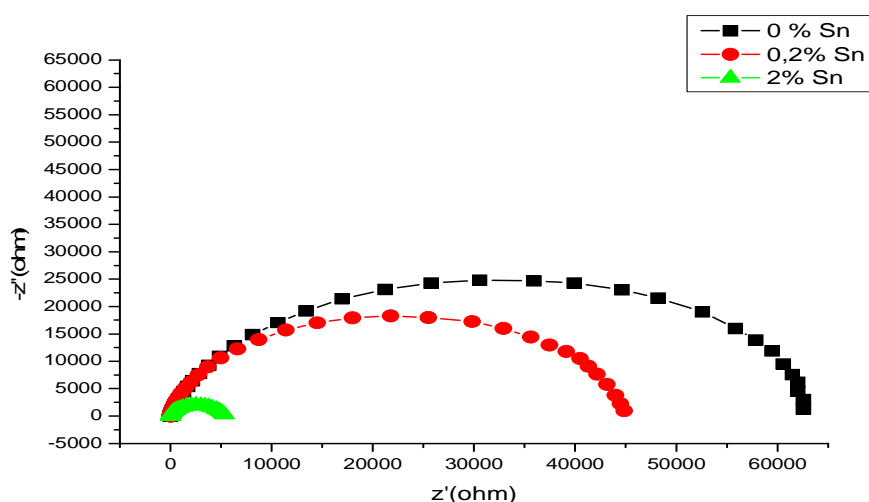


Figure IV.10 : Spectroscopie d'impédance des différents alliages au 20^{ème} cycle

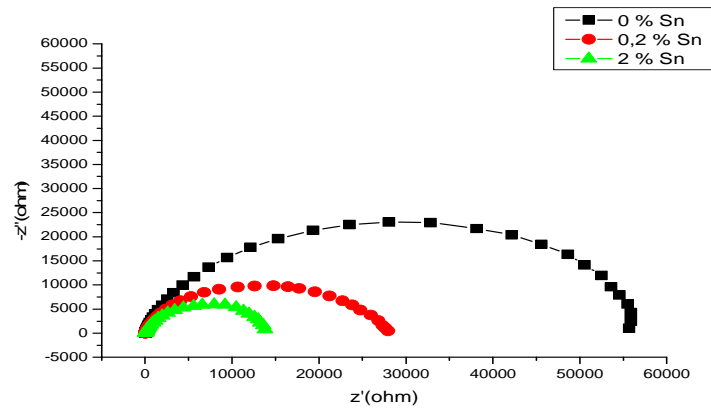


Figure IV.11 : Spectroscopie d'impédance des différents alliages au 40^{ème} cycle

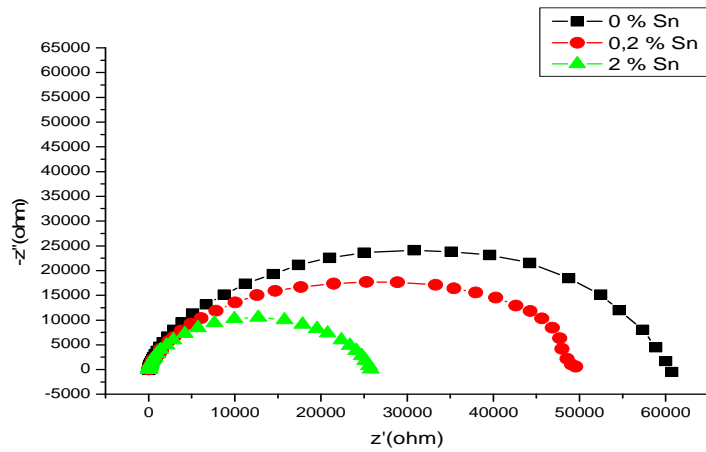


Figure IV.12 : Spectroscopie d'impédance des différents alliages au 60^{ème} cycle.

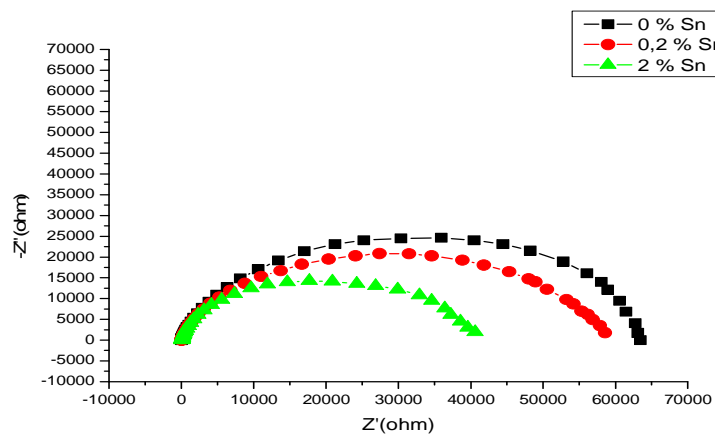


Figure IV.13 : Spectroscopie d'impédance des différents alliages au 100^{ème} cycle.

Tableau IV.3 : Résultats de R_{ele} , R_{tot} et R_{tc} de différentes alliages et différentes cycles

N° de cycles	résistances	Pb 0% Sn	Pb 0,2%Sn	Pb 2%Sn
10 cycles	R_{ele} (Ω)	7,187	6,45	32,37
	R_{tot} (Ω)	44792,7	24630,03	1003
	R_{tc} (Ω)	44785,513	24623,58	970,63
20 cycles	R_{ele} (Ω)	7,342	7,38	7,735
	R_{tot} (Ω)	74003,4	60585,3	780,181
	R_{tc} (Ω)	73996,058	60577,92	772,446
40 cycles	R_{ele} (Ω)	30,575	6,451	32,59
	R_{tot} (Ω)	42609,1	31845,5	22963,4
	R_{tc} (Ω)	42578,525	31839,049	22930,81
60 cycles	R_{ele} (Ω)	8,17	4,716	9,726
	R_{tot} (Ω)	60692	49363,911	32000,22
	R_{tc} (Ω)	60683,83	49359,195	31990,49
100 cycles	R_{ele} (Ω)	7,342	9,972	37,796
	R_{tot} (Ω)	74003,4	53626,135	40603
	R_{tc} (Ω)	73996,058	53616,163	40565,2

IV.1.7 Mesure de la capacité.

• Voltamétrie cyclique

Les trois électrodes ayant subit 10, 40, 100 cycles de charge-décharge dans le domaine de monoxyde (-1.2V à 0.70 V) sont exposées directement à 20 autres cycles supplémentaires de -1.2V jusqu'à 1.5V pour formé le bioxyde de plomb PbO_2 . Cette procédure est de voir d'une part l'effet de l'étain sur les caractéristiques électriques et physico-chimiques de la couche de corrosion et d'autre part son effet sur celles de la masse active (composition chimique et propriétés électrochimiques). Un voltammogramme est donné sur la figure IV.14

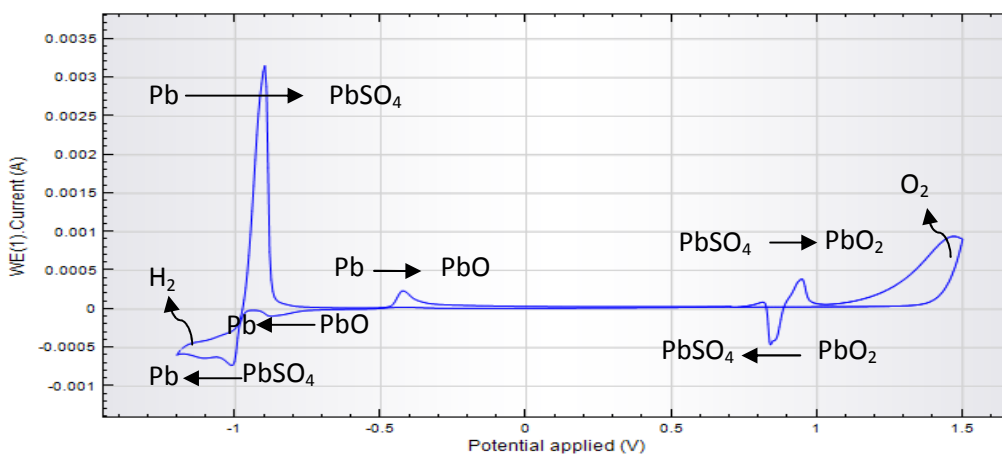


Figure IV.14: Voltammogramme type d'une électrode en Pb cyclée dans une solution H_2SO_4 à 25°C avec une vitesse de 10 mV/s

- **Courbes de charge-décharge**

Une fois les 20 cycles sont terminés, les électrodes sont soumises à 10 cycles de charge-décharge jusqu'au potentiel final de décharge de 700 mV (100% profondeur de décharge = DOD ou bien « deep of discharge ») avec un courant de 10 mA. Le cyclage est effectué selon une procédure de charge-décharge avec condition de inversement de polarité une fois le potentiel atteint le potentiel de décharge de 700 mV. Ces courbes ont été tracées avec le même potentiostat/galnostat piloté par NOVA 1.10. Le temps de charge était plus de 120% le temps de décharge. La contre électrodes était du plomb pur afin d'éviter toute contamination des oxydes formés. La solution était de l'acide sulfurique 0.5 M. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport une électrode de référence de sulfate de mercure Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé.

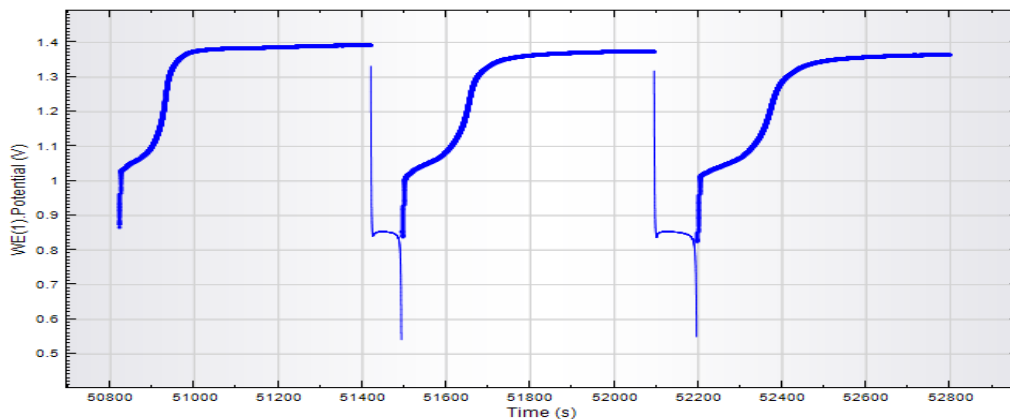


Figure IV.15: Courbes de charge-décharge.

- Détermination de la capacité des électrodes.

Les résultats obtenus relatifs aux capacités des électrodes 0, 0.2 et 2%Sn préalablement cyclées 10, 40 et 100 cycles sont tracés en fonction de nombre cycles respectivement sur les figures IV.16 à IV.18

De la figure IV.16, nous constatons que l'étain exerce une faible influence sur la conductibilité de la couche de monoxyde formé simplement en 10 cycles. La différence entre les capacités est petite probablement dû aux quantités proches d'oxyde déjà formées sur les différentes électrodes.

La même remarque peut être faite lorsqu'on atteint le 40^{ème} cycle figure IV.17

A 100 cycles, l'effet de l'étain est clair. Les électrodes avec 2 %Sn montrent une capacité plus grande ainsi que celle avec 0.2%Sn qui au bout de 7 cycles dépassent la capacité de électrodes constituées de plomb pur.

Cela doit être attribué à ce que l'étain augmente la conductivité de la couche entre le PbO_2 et le substrat par la formation d'oxydes conducteurs d'étain ou bien en réduisant l'épaisseur de la couche de monoxyde déjà formé.

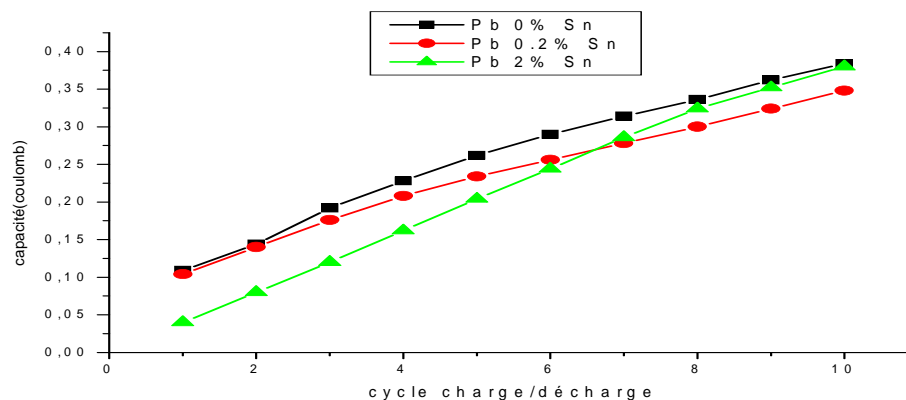


Figure IV.16 : Evolution de capacité en fonction de nombre charge/décharge des électrodes préalablement cyclées 10 cycles -1.2 à 0.7 V.

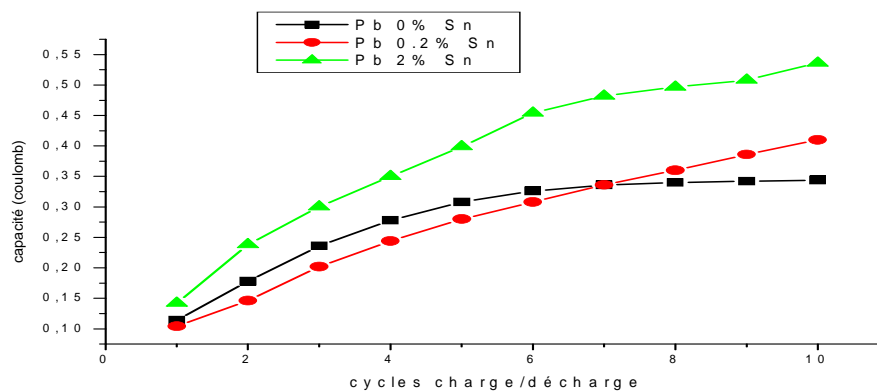


Figure IV.17: Evolution de capacité en fonction de nombre charge/décharge des électrodes préalablement cyclées 40 cycles -1.2 à 0.7 V.

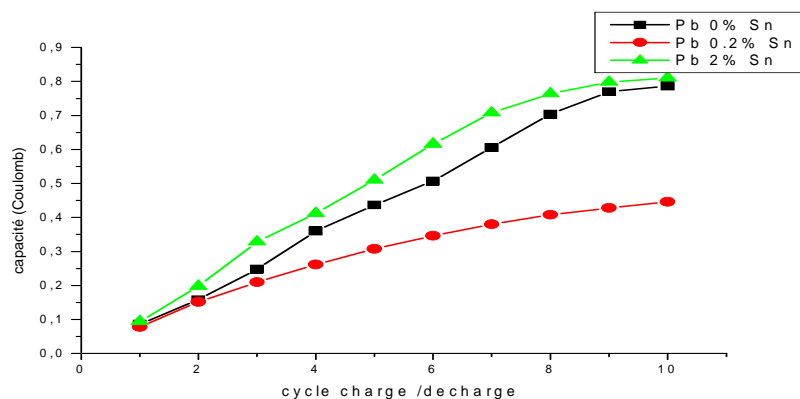


Figure IV.18: Evolution de capacité en fonction de nombre charge/décharge des électrodes préalablement cyclées 100 cycles -1.2 à 0.7 V

IV.2 Caractérisations physico-chimiques

IV.2.1 Caractérisation par DRX

Les spectres DRX des échantillons cyclés au nombre de 10,40 et 100 cycles sont ont été réalisés par diffractomètre Bruker D4 en utilisant le cuivre comme cathode (Cu $K\alpha=1.54 \text{ \AA}$) sous une tension de 40 KV de 10 à 60 2θ avec une vitesse de rotation de 0.2 degré/seconde.

Les diffractogrammes des échantillons Pb, Pb-0.2% Sn et Pb-2% Sn sont illustrés sur les figures IV.19 à IV.21 Nous avons prit en considération que les raies spécifiques de $PbSO_4$ et $\alpha\text{-PbO}$. Le tableau IV.4 résume les résultats obtenus de ces diffractogrammes.

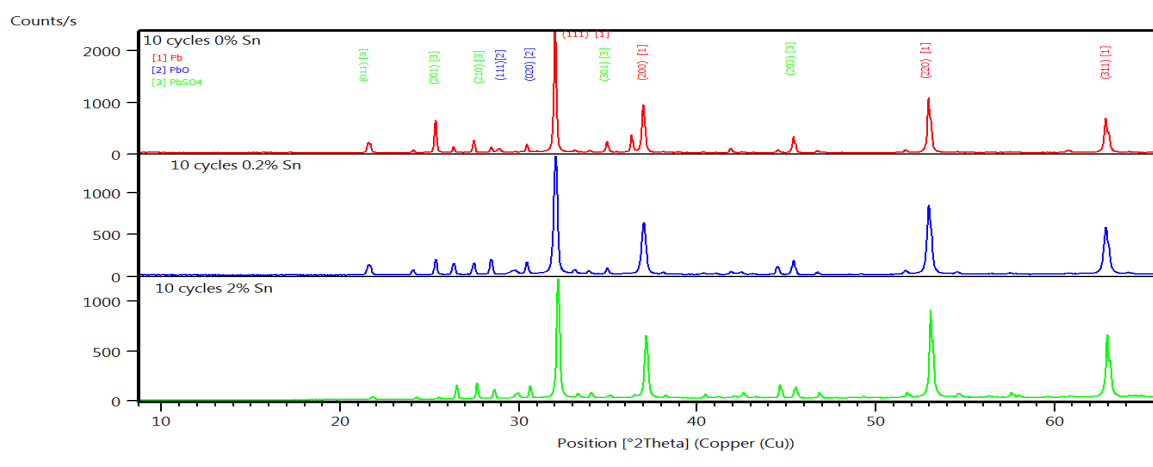


Figure IV.19 : Diffractogramme d'échantillon a 10 cycles de différentes alliages

D'après le tableau regroupant les intensités relatives des raies caractéristiques du sulfate et de monoxyde de plomb des trois électrodes au 10^{ème} cycle tableau IV.5 nous constatons que l'étain diminue le taux des deux phases de la couche de corrosion.

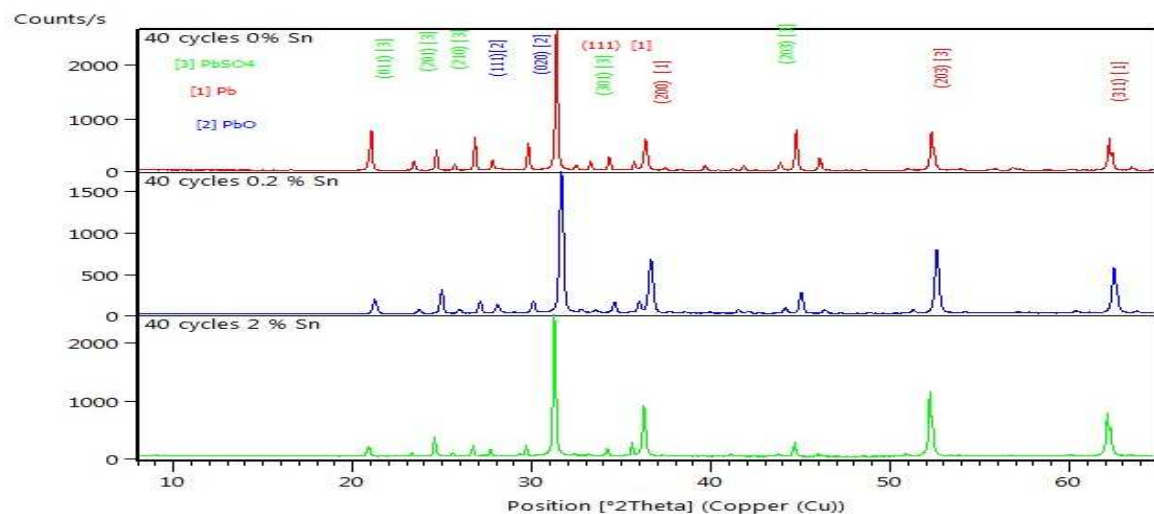


Figure IV.20 : Diffractogramme d'échantillon a 40 cycles de différentes alliages

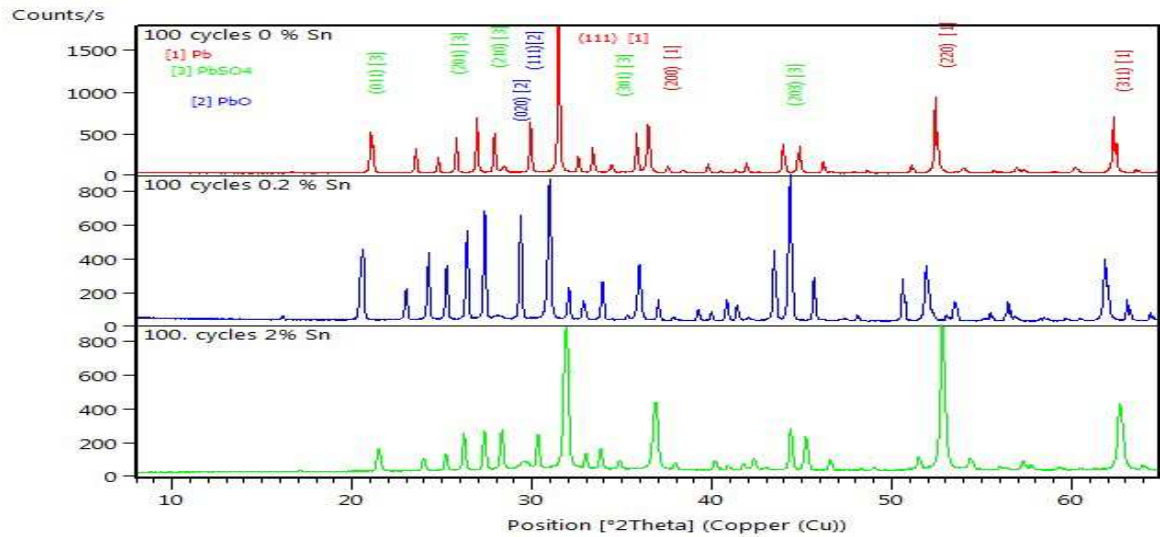


Figure IV.21 : Diffractogramme d'échantillon a 100 cycles de differentes alliages

Tableau IV.4: Comparaison des caracteristiques des pics a differentes alliages de et differentes cycles

					Référence datta(*)		Intensité		
	Pics	hkl	2θ (°)	d [Å]	2θ (°)	d [Å]	I [%] (0% Sn)	I [%] (0,2% Sn)	I [%] (2%Sn)
10 cycles	PbSO4	0 1 1	20,828	4,26499	20,886	4,2497	12,24	14,4	7,72
	PbSO4	2 0 1	24,6027	3,61852	24,659	3,6074	39,4	28,54	8,46
	PbSO4	2 1 0	26,7955	3,32891	26,808	3,3228	14,93	19,25	45,03
	PbSO4	3 0 1	34,3447	2,61855	34,34	2,6094	13,12	11,49	16,16
	PbSO4	2 0 3	44,6823	2,02646	44,674	2,0268	20,31	26,32	22,63
	PbO	1 1 1	28,9992	3,08449	29,071	3,0692	29,48	57,03	48,86
	PbO	0 2 0	30,0001	2,8033	32,576	2,7465	70,52	42,97	51,14
40 cycles	PbSO4	0 1 1	20,8777	4,2485	20,886	4,24968	27	13,47	12,56
	PbSO4	2 0 1	24,6434	3,60264	24,659	3,60743	14	30,97	33,33
	PbSO4	2 1 0	26,7851	3,32844	26,808	3,32284	22	14,4	18,72
	PbSO4	3 0 1	34,3451	2,6163	34,34	2,60937	8,6	13,55	11,47
	PbSO4	2 0 3	44,6851	2,02533	44,674	2,02684	28	27,6	23,91
	PbO	1 1 1	29,01631	3,21337	29,071	3,06922	27	39,91	39,91
	PbO	0 2 0	30,29556	3,00258	32,576	2,7465	73	60,09	60,09
100 cycles	PbSO4	0 1 1	20,9004	4,24267	20,886	4,24968	21	23,31	21,99
	PbSO4	2 0 1	24,68211	3,59773	24,659	3,60743	13	18,8	26,26
	PbSO4	2 1 0	26,8904	3,31564	26,808	3,32284	47	37,5	34,81
	PbSO4	3 0 1	34,3535	2,60614	34,34	2,60937	6	13,31	14,96
	PbSO4	2 0 3	44,6969	2,0254	44,674	2,02684	13	7,07	1,98
	PbO	1 1 1	29,0133	3,04057	29,071	3,06922	10	100	42,58
	PbO	0 2 0	30,3618	2,79214	32,576	2,7465	90	0	57,42

(*): ICDD PDF4+

Examen des électrodes cyclées dans le domaine de PbO_2

Les spectres des électrodes 0, 0.2 et 2%Sn au 10^{ème} et 40^{ème} cycle sont représentés respectivement sur la figure IV.22 et IV.23

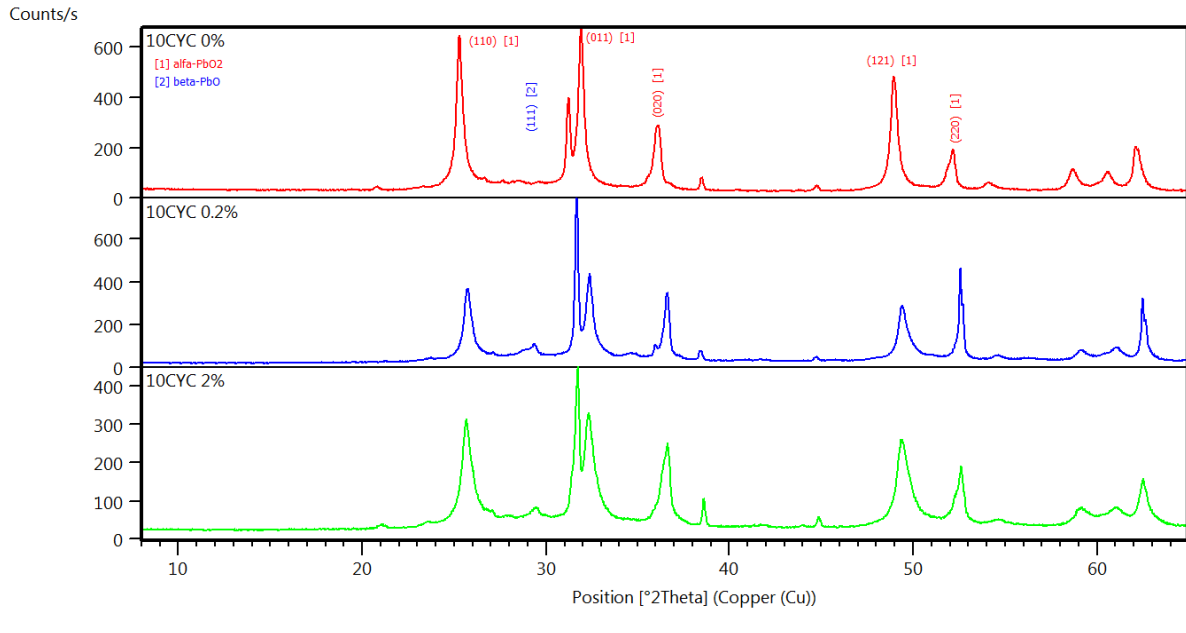


Figure IV.22: Spectres des électrodes 0, 0.2 et 2%Sn au 10^{ème} cycle

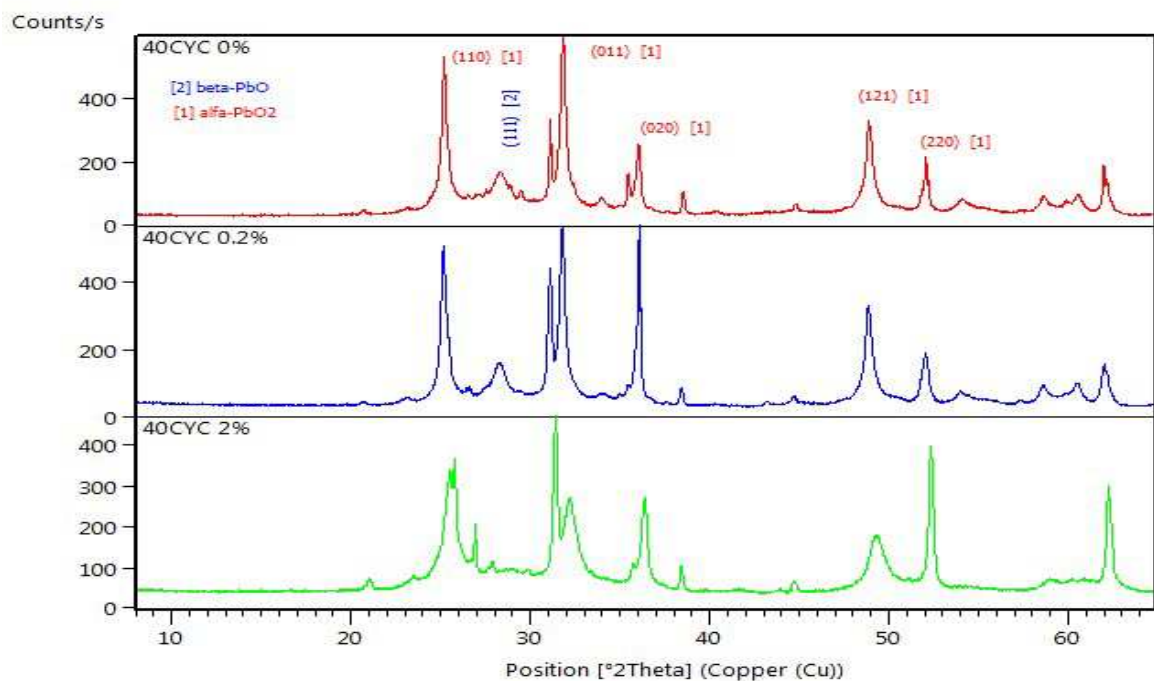


Figure IV.23: Spectres des électrodes 0, 0.2 et 2%Sn au 40^{ème} cycle

Nous avons pris en considération que les raies ($d=3.5 \text{ \AA}$ et $d=2.8 \text{ \AA}$) pour $\beta\text{-PbO}_2$ et la raie $d=3.12 \text{ \AA}$ pour la modification $\alpha\text{-PbO}_2$.

Le tableau IV.5 regroupe les données sous forme des intensités relatives de chaque raie pour les trois électrodes au 10 et 40^{ème} cycle

Tableau IV.5: Comparaison des caractéristiques des pics à différentes alliages de 10 cycles

		hkl	$2\theta(^{\circ})$	d [Å]	Référence datta (*)		I [%]	I [%]	I [%]
					$2\theta(^{\circ})$	d [Å]	(0% Sn)	(0,2%Sn)	(2% Sn)
10 cycles	$\beta\text{-PbO}_2$	110	25,409	3,5406	25,354	3,51	43,15	43,05	38,67
	$\alpha\text{-PbO}_2$	111	29,892	3,1488	29,071	3,069	7,59	8,66	3,09
	$\beta\text{-PbO}_2$	101	31,903	2,8157	31,937	2,8	49,26	48,29	58,24
40 cycles	$\beta\text{-PbO}_2$	1 1 0	25,38	3,5232	25,354	3,51	48,26	29,16	38,67
	$\alpha\text{-PbO}_2$	1 1 1	29,892	3,1329	29,071	3,069	0,75	4,35	3,09
	$\beta\text{-PbO}_2$	0 1 1	31,903	2,8052	31,937	2,8	50,99	66,49	58,24

(*): ICDD PDF4+

D'après ce tableau, nous avons à noter que :

- ✓ Lorsqu'on augmente le nombre de cycles le taux de $\beta\text{-PbO}_2$ augmente et celui de $\alpha\text{-PbO}_2$ diminue pour les électrodes sans étain (Pb).
- ✓ l'inverse est vrai pour $\beta\text{-PbO}_2$ lorsqu'il s'agit de 0.2%Sn. nous constatons une diminution de la raie 3.5Å et augmentation de 2.8Å.
- ✓ aucun changement n'est appréciable pour les électrodes 2%Sn pour les deux variétés.
- ✓ Quant il s'agit de l'influence de l'étain à nombre de cycles défini, l'étain (0.2 et 2%Sn) diminue la variété $\alpha\text{-PbO}_2$ au détriment de la raie 3.5Å

En générale, la variété $\beta\text{-PbO}_2$ est responsable de la capacité alors que $\alpha\text{-PbO}_2$ assure la cohésion et elle est indispensable pour la solidité et la texture de la masse active durant les cycles de charge-décharge.

IV.2.2 Observation par microscope électronique à balayage MEB

Les clichés de MEB pour les trois échantillons pris au 10^{ème} et au 40^{ème} cycle sont similaires et peuvent être représentés par la figure IV 24.

Aux petits agrandissements 1000x figure 24, nous remarquons que la surface des trois électrodes et à tous les cycles de notre étude est lisse et nue en quelques partie.

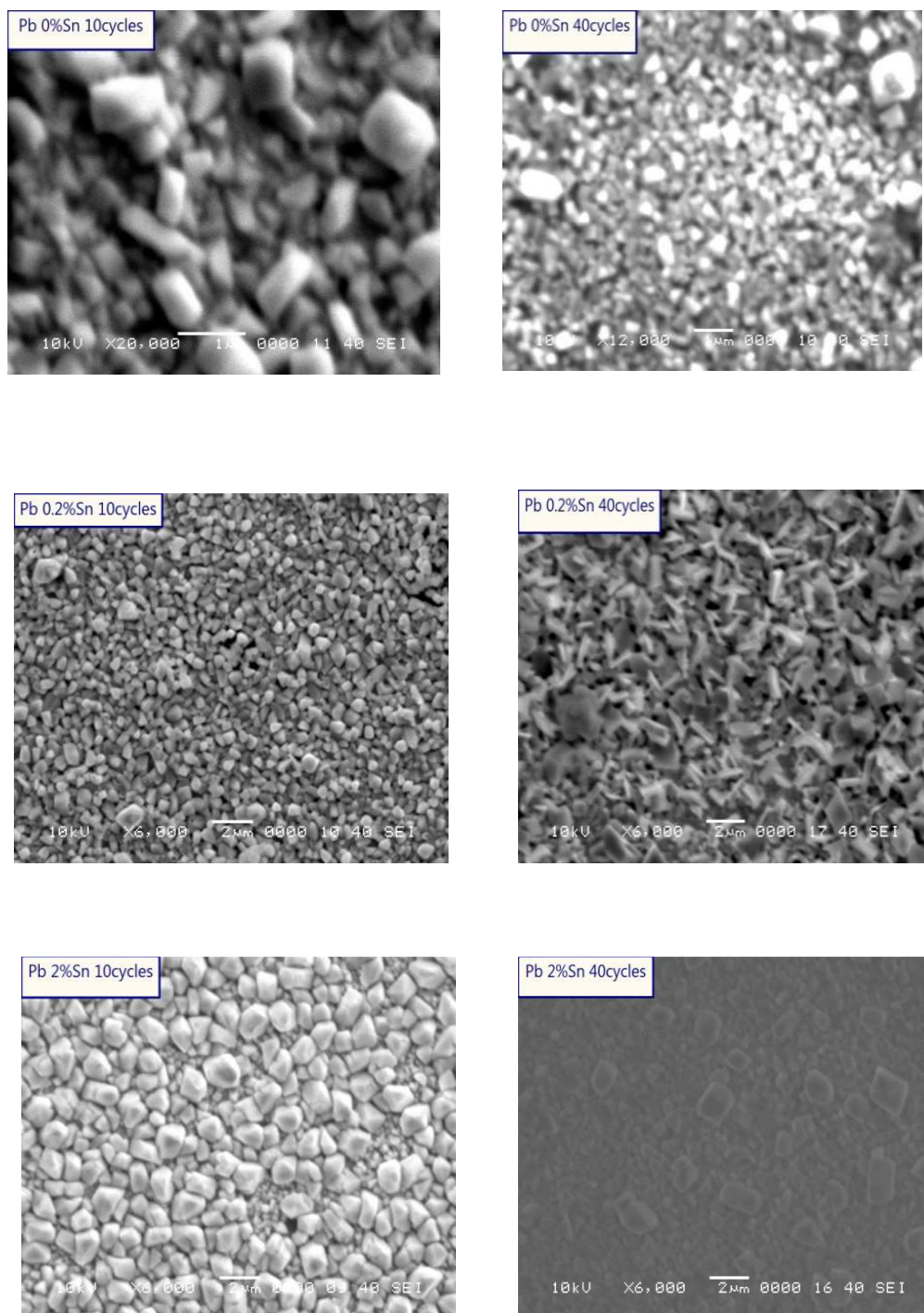


Figure IV.25: Clichés de MEB des trois électrodes au 10 et 40^{ème} cycles à des agrandissements moyens.

Cette diversité de morphologie peut être attribuée au processus de décharge. Selon ce processus, la réduction des cristaux de sulfate en Pb peut être le résultat de leur dissolution à partir de ces paramètres.

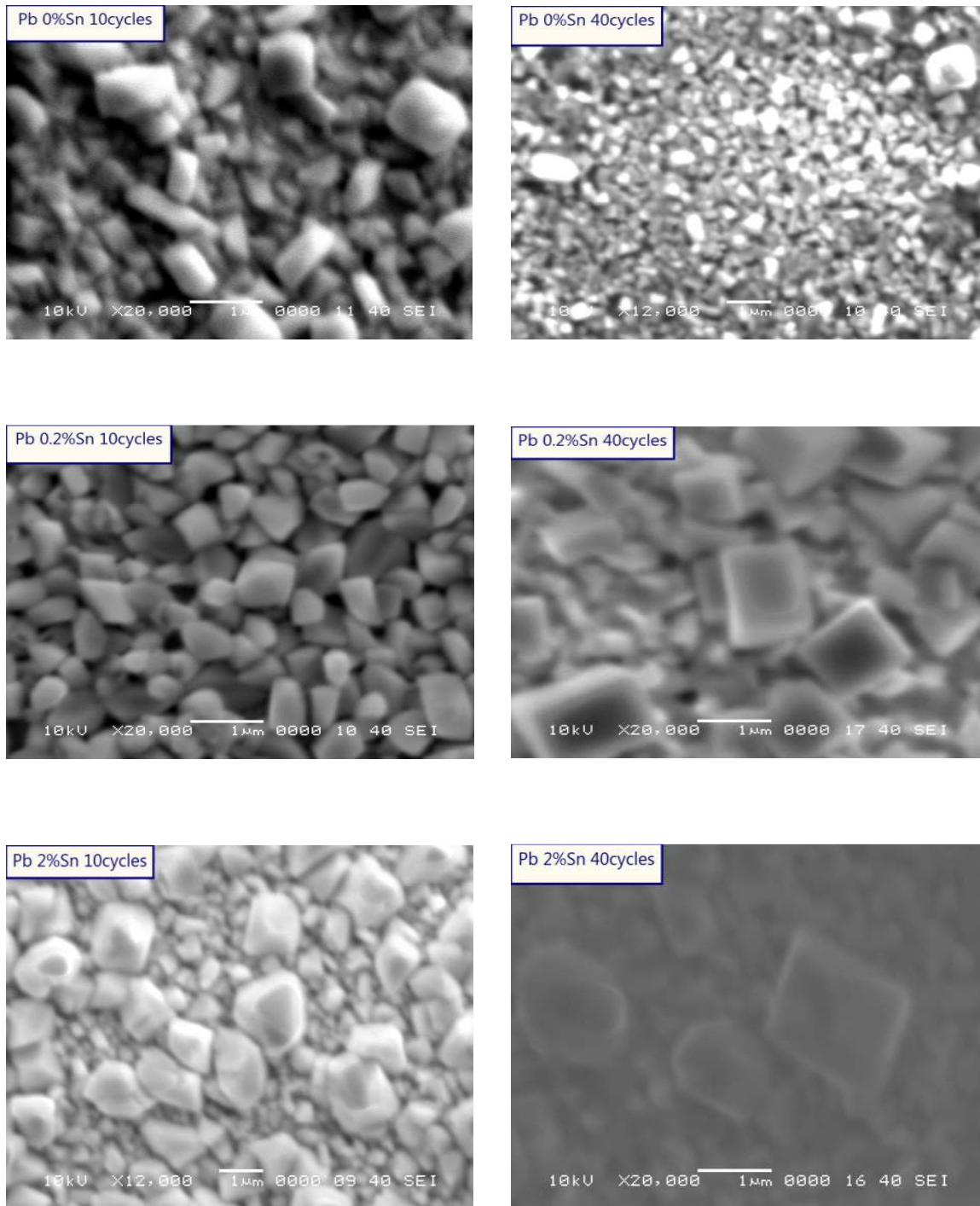


Figure IV.26 : Clichés de MEB des trois électrodes à différent cycles à des grands grossissements.

Il est à conclure que l'étain a peu d'influence sur la morphologie des cristaux de PbSO₄. Le changement de morphologie est dû principalement au taux de cyclage.

Observation par MEB de la masse active PbO_2 de la couche de corrosion

D'après les clichés de MEB de la masse active obtenue durant 20 cycles entre -1.2 et 1.5 V sur une couche obtenue par cyclage de 10 et 40 cycles entre -1.2 et 0.7V des électrodes avec 0, 0.2 et 2%, nous pouvons soulever les remarques suivantes :

- 1- La masse active PbO_2 obtenue sur du plomb pur et 0.2% Sn est constituée d'agglomérats de particules très fines de PbO_2 connectés entre eux par la base qui en contact avec le collecteur. Il n'y a pas de contact entre ces agglomérats du côté de la solution. Il paraît que ces agglomérats se cristallisaient par croissance tridimensionnelle. La taille des agglomérats dépasse 6 micromètre. Figure IV.27 et figure IV.28
- 2- En ce qui concerne la masse active PbO_2 obtenue sur 2%Sn que ce soit au 10 ou 40^{ème} cycles, elle diffère complètement de celle obtenue sur plomb et 0.2%Sn. La surface est presque lisse et mince. Les grains sont très fins, pas de relief saillant aux mêmes grossissements Figure IV.29
- 3- Les clichés montrent des cracks (fissures) au niveau de la couche. Cela est constaté sur voltamétrie cyclique dont on a remarqué l'apparition d'un pic anodique pendant la réduction de PbO_2 . Figure IV.32

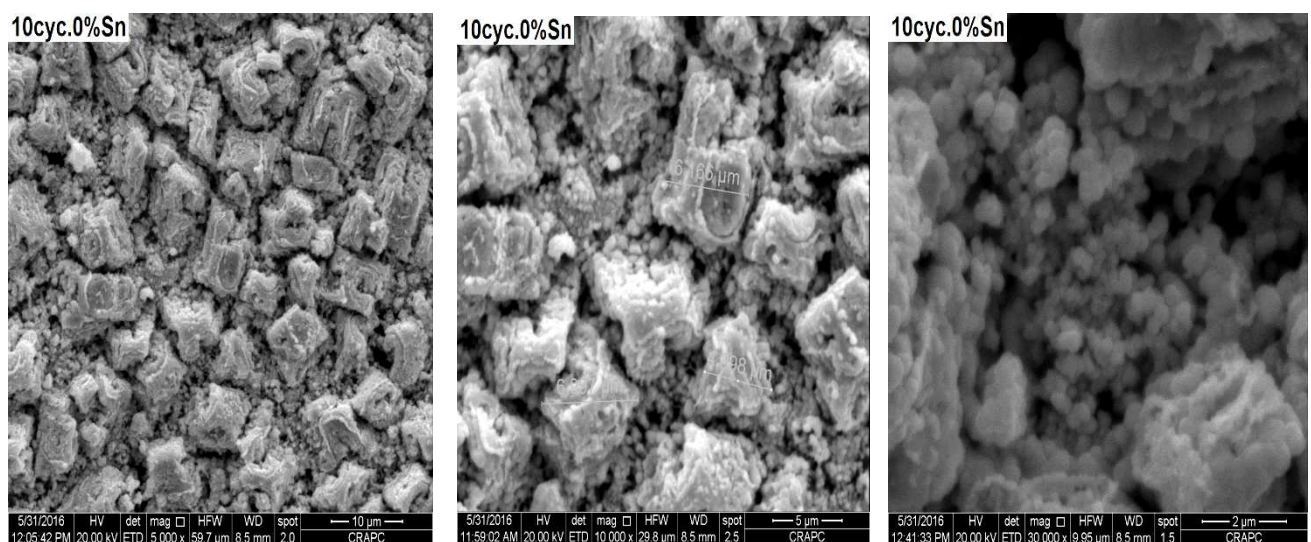


Figure IV.27 : Clichés MEB de la masse active obtenue sur électrode Pb pur pré cyclée 10 cycles entre -1.2 et 0.7V et 20 cycles entre -1.2 et 1.5V.

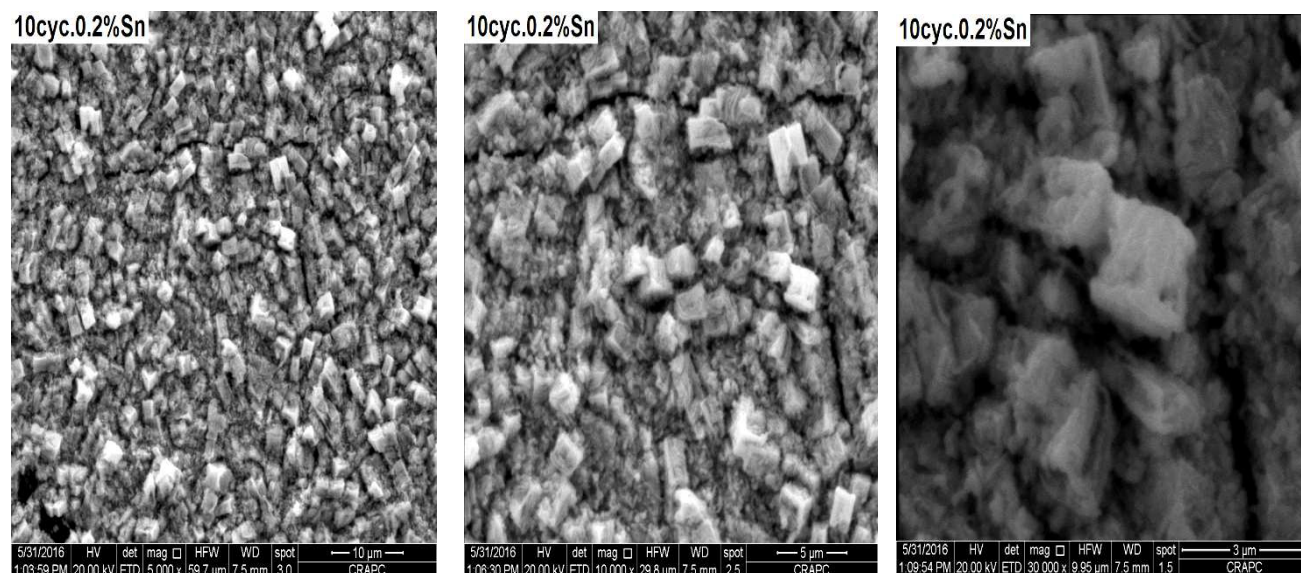


Figure IV.28 : Clichés MEB de la masse active obtenue sur électrode 0.2%Sn pré cyclée 10 cycles entre -1.2 et 0.7V et 20 cycles entre -1.2 et 1.5V.

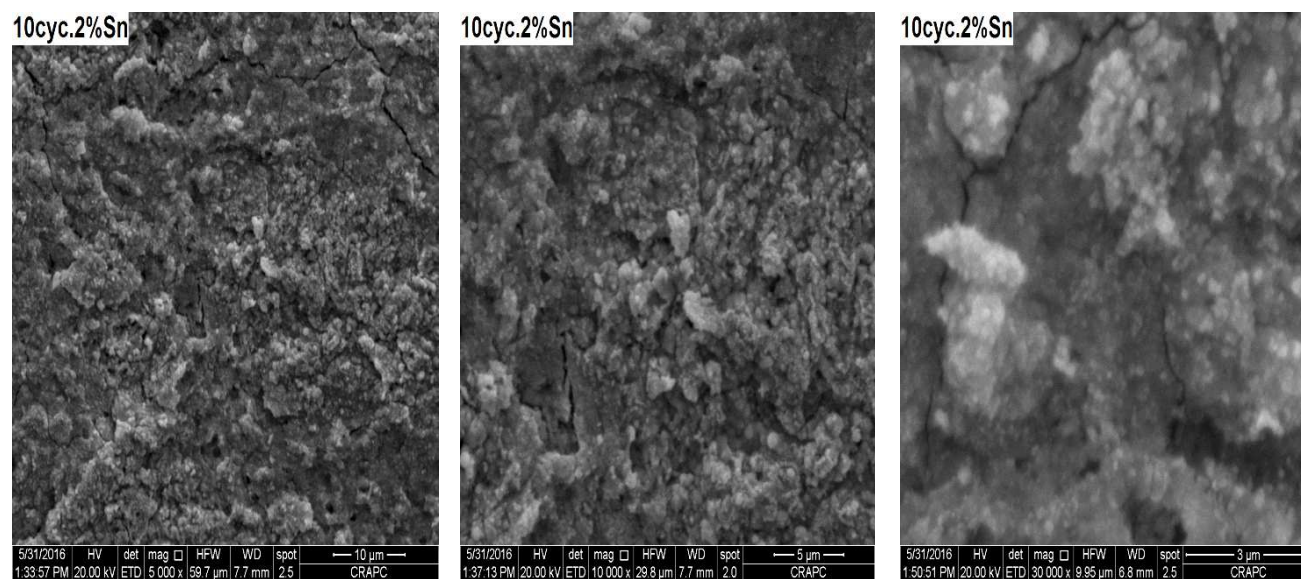


Figure IV.29 : Clichés MEB de la masse active obtenue sur électrode 2%Sn pré cyclée 10 cycles entre -1.2 et 0.7V et 20 cycles entre -1.2 et 1.5V.

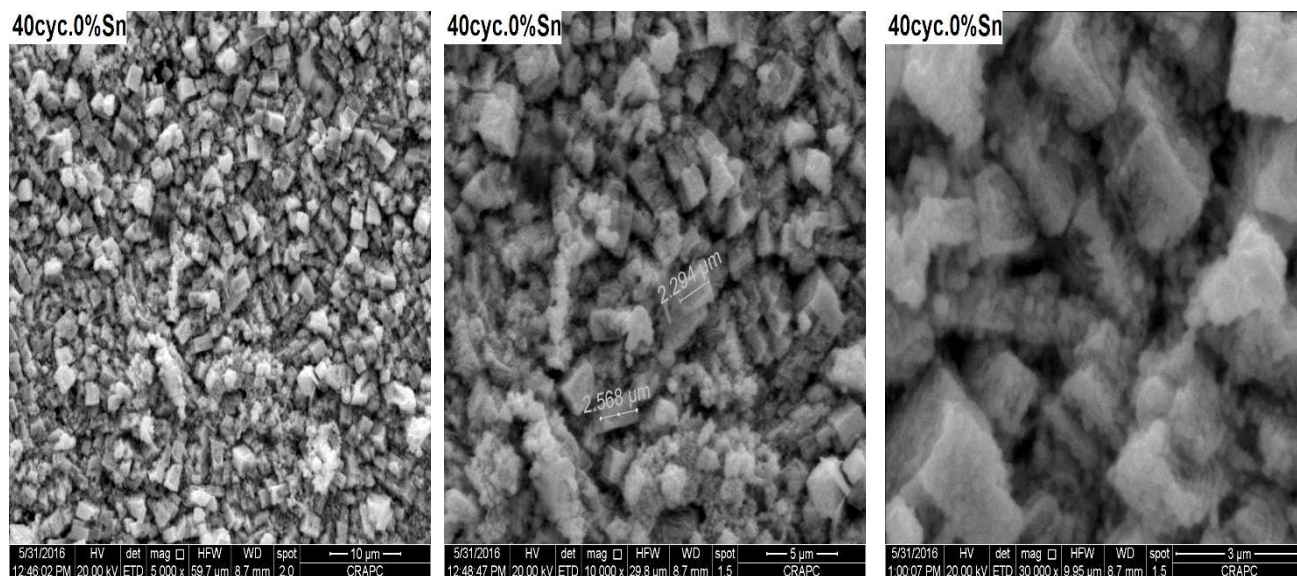


Figure IV.30 : Clichés MEB de la masse active obtenue sur électrode Pb pur pré cyclée 40 cycles entre -1.2 et 0.7V et 20 cycles entre -1.2 et 1.5V.

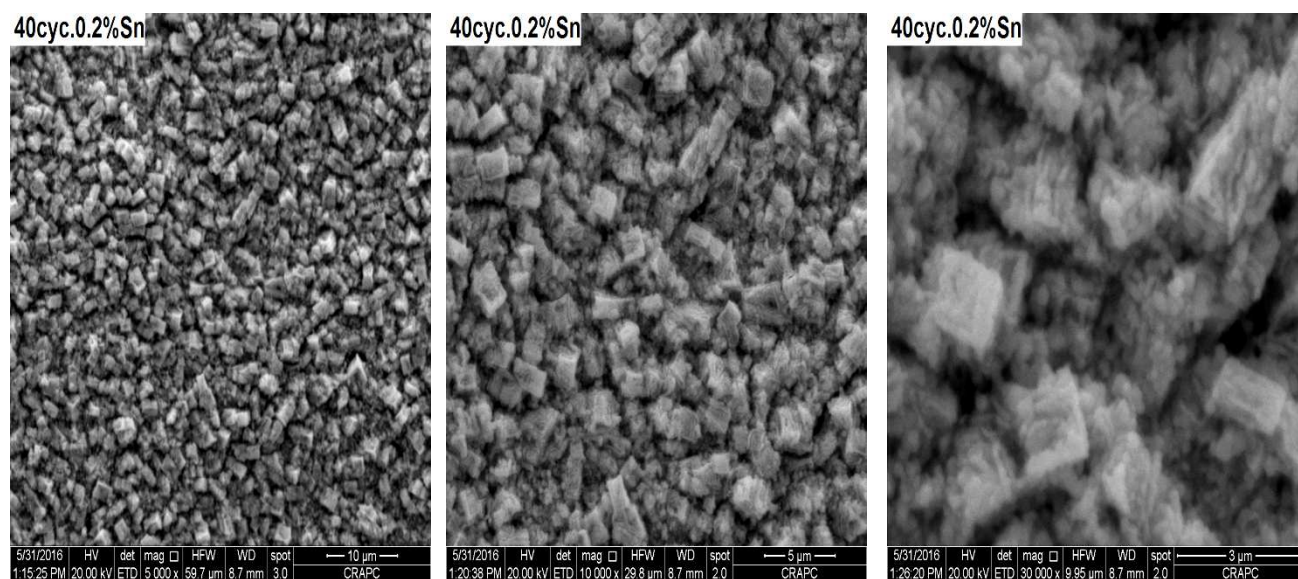


Figure IV.31 : Clichés MEB de la masse active obtenue sur électrode 0.2%Sn pré cyclée 40 cycles entre -1.2 et 0.7V et 20 cycles entre -1.2 et 1.5V.

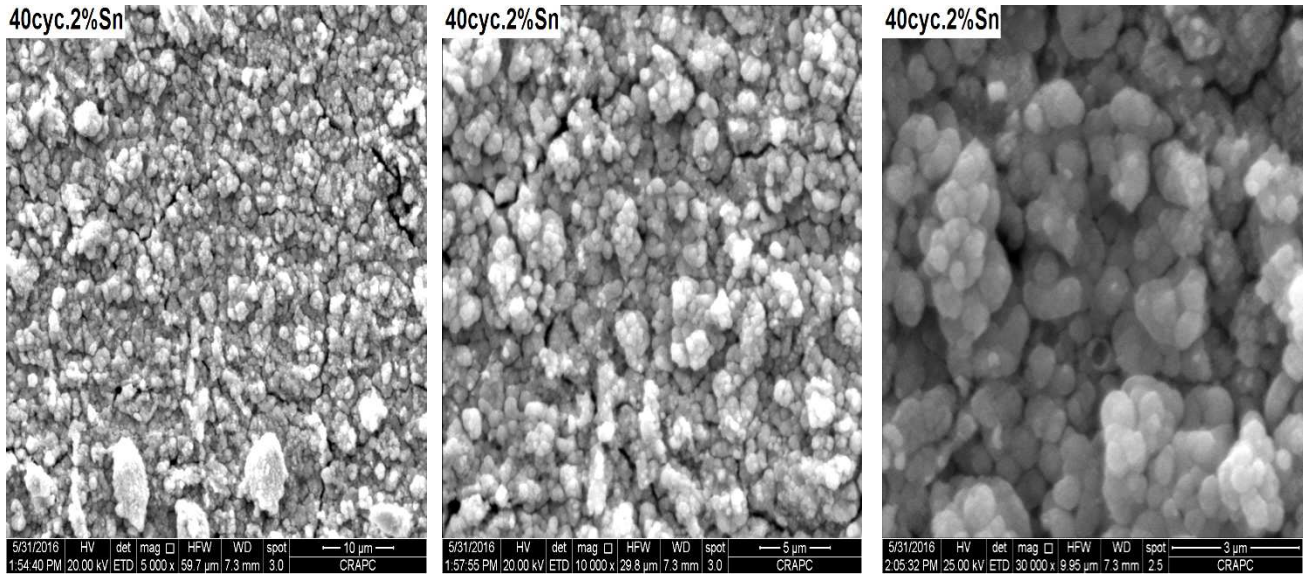


Figure IV.32 : Clichés MEB de la masse active obtenue sur électrode 2%Sn pré cyclée 40 cycles entre -1.2 et 0.7V et 20 cycles entre -1.2 et 1.5V.