



N° d'ordre.....

UNIVERSITE DE M'SILA
FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie

Option : chimie appliquée

Par:

Zoulikha BAKOUR

SUJET

*Etude de l'évolution de la conductivité de la couche de
corrosion obtenue sur différents alliages de plomb
Pb-Sn et Pb-Sb*

Soutenu publiquement le Devant le jury composé de :

M ^r . A. MERROUCHE	Maître de conférences	Président	U. M'sila
M ^r . A. DEKHOUCHE	Maître de conférences	Rapporteur	U. M'sila
M ^r . C. MOKRANI	Maître de conférences	Examineur	U. M'sila
M ^r . L. TELLI	Maître de conférences	Examineur	U. M'sila
M ^r . A. ZOUAOU	Maître de conférences	Examineur	U. F. A Sétif
M ^r . M. BENAICHA	Maître assistant (A)	invité	U. F. A Sétif

2009 /2010

Avant propos

Ce travail a été proposé et dirigé par le Docteur **A. Dekhouche**, Je lui exprime ici toute ma gratitude pour leur confiance qu'il m'a accordée, leur compétence scientifique, leur précieux conseils et leur encouragements qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **A. Merrouche**, Docteur à l'Université de M'sila pour avoir accepté de présider le Jury.

Je veux aussi remercier Messieurs **A. Zouaoui**, Docteur à l'Université Ferhat Abbas (Sétif), **L. Telli** et **C. Mokrani**, Docteurs à l'Université de M'sila, **M. Ben aicha** Maître assistant (A) à l'Université Ferhat Abbas pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel et tous les gens qui sont passés (chercheurs, techniciens, secrétaires, etc) aux laboratoires LMI, L.CH et de TCT pour leur aide et pour tous les bons moments passés en leur compagnie.

Un grand merci à Monsieur le chef de département (monsieur A. Salamani). Je veux aussi remercier les enseignants à l'institut de chimie.

Enfin je suis très reconnaissante à mes collègues Z. Gharnout, S. Bahache, N. Mhamdi, H. Belagraa et A. kbaili qui m'ont apporté une aide précieuse et qui ont contribué à l'ambiance de ces années de recherche.

A mes très chers parents

En témoignage de ma reconnaissance

Pour tout ce que je leur dois

A toute ma famille

Frères, sœurs.....

sommaire

Introduction	1
I. Etude bibliographique	3
I.1.THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H ₂ O/H ₂ SO ₄ ...	3
I.2.SYSTEMES D'ELECTRODES DURANT LA POLARISATION DU PLOMB DANS H ₂ SO ₄	5
I.2.1. Système d'électrode Pb/PbO/PbSO ₄	5
I.2.1. 1- mécanisme de croissance de PbO.....	5
I.2.1.2- Les oxydes intermédiaires de Pb.....	7
I.2.1.2.1. stœchiométrie.....	7
I.2.1.2.2. Conductivité électrique.....	8
I.2.1.3- Structure des oxydes intermédiaires PbO _x	10
I.3. STRUCTURE DE LA PLAQUE POSITIVE.....	11
I.3.1. Grille.....	11
I.3.2. couche de corrosion.....	12
I.3.2.1- Caractéristiques de la couche de corrosion.....	12
I.3.3. masse active.....	13
I.3.3.1- Structure de la masse active.....	13
I.4. PROCESSUS IRREVERSIBLES DANS LA PLAQUE POSITIVE, AYANT LIEU AU COURS DE L'EXPLOITATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB.....	16
I.4.1. Les paramètres qui influent sur la DPC.....	18
I.4.1.1- Additifs dans l'alliage de la grille.....	18
I.4.1.2-Densité de la masse active.....	18
I.4.1.3- Régime de charge et décharge.....	18
I.4.2. Conditions d'apparition de la DPC.....	18
I.5. GROUPE DE CONCEPTIONS TRAITANT LES CAUSE D'APPARITION DE LA DPC	19
I.5.1. premier groupe de conception	19
I.5.1.1-Phénomènes ayant lieu dans la couche de corrosion.....	19
I.5.1.1.1- Changement de la composition et des caractéristiques de la couche de corrosion au cours des cycles de charge décharge.....	19
I.5.1.1.1.1- Formation d'une couche barrière de PbSO ₄ au cours des cycles de charge décharge.....	19

I.5.1.1.1.2-Formation d'une couche barrière de tet-PbO.....	20
I.5.1.1.1.3- Fissuration mécanique de la couche de corrosion.....	20
I.5.2. deuxième groupe de conceptions.....	21
I.5.2.1-Phénomènes ayant lieu dans la masse active.....	21
I.5.2.1.1.Changement de comportement de la MAP pendant les cycles de charges décharges.....	21
I.5.2.1.1.1.Changement des propriétés des contacts entre les agglomérats de la MAP pendant les cycles de charges décharges.....	21
I.5.1.1.2- Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours des cycles de charge décharge.....	22
I.6. INFLUENCE DE L'ETAIN SUR LA DIMINUTION PRECOCE DE LA CAPACITE	23
I.7. INFLUENCE DE L'ANTIMOINE SUR LES CARACTERISTIQUES DE LA COUCHE DE CORROSION	25
I.8. BUT DE CE PRESENT TRAVAIL.....	26
II.PARTIE EXPERIMENTALE.....	27
II.1.Préparation des alliages.....	27
II.1.1- Pb-Sn.....	27
II.1.2-Pb-Sb.....	27
II.2- traitement de la surface.....	27
II.3-Cellule.....	27
II.4. essais électrochimiques.....	28
II.4.1- polarisation anodique.....	28
II.4.2-mesure de la conductivité de la couche de corrosion.....	29
III.RESULTATS ET DUSCUSION.....	30
III.1.Potentiel libre.....	30
III.1.1. Pb-Sn.....	30
III.1.2. Pb-Sb.....	37
III. 2- Mesure de la conductivité.....	44
Conclusion	50
Références.....	51

Introduction

INTRODUCTION

L'accumulateur au plomb est un système dynamique ouvert. Il est capable de délivrer une grande énergie sous des grandes tensions dans le système extérieur. L'amélioration de ses caractéristiques est liée à l'amélioration de sa structure et le développement de son énergie. Pour cette raison, il est utile de connaître les processus qui ont lieu dans cet accumulateur. Ils sont un ensemble très compliqué de phénomènes chimiques, physiques, électrochimiques et autres qui se déroulent dans l'électrolyte, la masse poreuse et dans le corps solide.

La plaque positive de l'accumulateur au plomb est plus délicate que la plaque négative. Sa structure est très sensible au condition dont lesquelles fonctionne l'accumulateur et au additifs qui entrent dans la construction de ses plaques ou bien qu'ils se trouvent dans la solution de H_2SO_4 .

La plaque positive de l'accumulateur au plomb comprend trois éléments structuraux: la grille, la couche de corrosion et la masse active. Il est connu que la conductibilité de la couche de corrosion joue un rôle primordial sur la performance de l'accumulateur au plomb en l'occurrence, sa capacité. Cette couche de corrosion obtenue durant le processus de charge-décharge de l'accumulateur au plomb joue un rôle très important sur sa vie. Elle joue le rôle d'une phase intermédiaire entre la masse active et le collecteur (alliage). L'augmentation de sa résistance peut empêcher une grande quantité de la masse active de se décharger diminuant de cette manière sa durée de vie.

Différents métaux ont été essayés pour la diminution de la résistance de la couche de corrosion parmi lesquels l'étain qui a un effet bénéfique pour l'augmentation de la conductivité de celle-ci. Afin d'éclaircir la manière dont il agit l'étain, les différents chercheurs ont prit ce sujet de différents angles. Personne n'a prit en considération l'évolution de la conductivité avec le temps de la couche de corrosion.

Dans notre travail, nous avons essayé de contribuer à l'étude de l'évolution de la conductivité de la couche de corrosion obtenue sur des alliages en PbSn et PbSb à différentes teneurs de Sn et Sb avec le temps et de faire la comparaison entre eux.

L'objectif de ce travail est d'étudier par différents moyens l'évolution de la conductivité de cette couche obtenue sur des alliages PbSn, PbSb ... dans les mêmes conditions de l'expérience.

Pour cet effet nous avons consacré le premier chapitre à la recherche bibliographique concernant l'accumulateur au plomb. La partie expérimentale fait l'objet de deuxième chapitre qui élucide le mode opératoire et les techniques électrochimiques utilisées. La troisième chapitre englobe les résultats expérimentaux. Une conclusion est donnée à la fin

Etude bibliographique

I.1. THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE

Pb/H₂O/H₂SO₄

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

Le diagramme potentiel/pH du système Pb/H₂O est construit par Pourbaix [1] figure.I.1, mais le diagramme pour le système Pb/H₂O/H₂SO₄ est construit par Ruestchi et Angstadt [2], Barnes et Mathison [3].

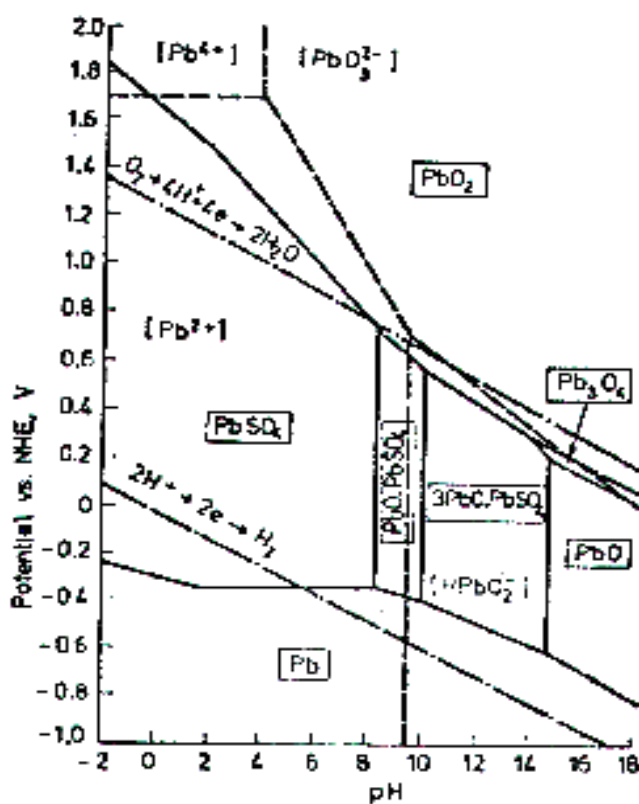


Figure. I.1 : Diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à 25 °C en présence de des ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ à une activité égale à l'unité [2].

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

Sur la figure. I .1 est représenté le diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à activité totale (SO₄²⁻ + HSO₄⁻) = 1.

I.2.SYSTEMES D'ELECTRODES DURANT LA POLARISATION DU PLOMB DANS H₂SO₄

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

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

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

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

- (i) *le système d'électrode de sulfate de plomb (Pb/PbSO₄)*. Il est stable de -0.97 V jusqu'à -0.40V, un intervalle qui termine le " *potentiel de la région de PbSO₄* " ;
- (ii) *le système d'électrode d'oxyde de plomb/ sulfate de plomb (Pb/PbO/PbSO₄)*. Il est stable de -0.40 V jusqu'à +0.95V, et connu comme le " *potentiel de la région de PbO* " ;
- (iii) *le système d'électrode de bioxyde de plomb (Pb/PbO₂)*. Celui-ci a lieu vers 0.95 V, contient α- et β-PbO₂ et nommé "potentiel de la région de bioxyde de plomb".

Chacun de ces systèmes électrochimiques exerce ses propres propriétés caractéristiques déterminées par les phases participantes dans le système d'électrode. La formation du système Pb/PbO/PbSO₄ a lieu soit durant la polarisation potentiostatique, soit durant polarisation galvanostatique, mais l'étendue relative des couches de PbO et PbSO₄ dépend du mode de polarisation.

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

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄ est formé entre les électrodes PbO/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄. Une inspection du diagramme E_n/pH dans la figure. I.1 montre que cette électrode n'a pas de région de stabilité. Dans des solutions acides, les deux systèmes d'électrodes Pb/PbSO₄ et PbSO₄/PbO₂ sont thermodynamiquement stables, tandis que dans des solutions alcalines, le système Pb/PbSO₄ est impossible. La formation du système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄ est donc due à la structure spécifique du dépôt anodique, qui empêche la migration des ions sulfates à la surface métallique ce qui rend la solution alcaline dans cette couche formée sur le plomb. Ce processus d'alcalinisation joue un rôle très important durant les phénomènes de décharge des électrodes Pb/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄ des accumulateurs au plomb.

I.2.1. Système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄

I.2.1. 1. Mécanisme de croissance de PbO

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄ est formé lorsqu'une électrode en plomb est immergée dans H₂SO₄ et polarisée dans l'intervalle de potentiel : -0.40 à +.95 V par rapport au électrode de référence Hg/Hg₂SO₄. Pavlov et Iordanov [13] ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et PbSO₄ et la quantité d'électricité passée à travers le système. Il a été établi, qu'une couche de PbSO₄ était initialement formée, et plus le potentiel est positif, plus la période avant le commencement de la formation d'oxyde et les sulfates de plomb basiques PbO.PbSO₄ est courte. Ces observations confirment qu'un tet-PbO est localisé sous la couche de PbSO₄ et que la membrane de PbSO₄ isole PbO du contact avec l'acide sulfurique de la solution.

Après l'apparition de PbO, sa croissance devient le processus prédominant dans la couche anodique. La quantité de PbO.PbSO₄ n'est pas fortement changée, et son effet sur le processus de déposition anodique peut par conséquent être négligé.

Par analyse avec RX en mesurant le rapport des phases dans les couches comme fonction de la quantité d'électricité passée il a été montré qu'en général, l'épaisseur de la couche de

tet-PbO augmente régulièrement. Cette observation indique que la conductivité ionique est assurée par les ions O^{2-} et non par les ions Pb^{2+} [13].

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

Le mouvement des ions O^{2-} à travers le réseau de PbO peut procéder soit par mécanisme des lacunes, soit par mouvement interstitiel. Thompson et Strong [15] ont établi que l'énergie d'activation de l'oxydation thermique de Pb est approximativement 1.0 eV. Cette valeur indique que le mouvement des ions O^{2-} à travers l'oxyde est par mécanisme des lacunes. Pavlov et Ruevski [16] ont mesuré la relation entre la température et le courant traversant le système Pb/PbO/PbSO₄ pendant la polarisation potentiostatique et ont déterminé que l'énergie d'activation est environ 0.5 eV. Cette valeur est extrêmement basse et donc Pavlov [12] a proposé que le transport des ions O^{2-} dans la couche de PbO formée par oxydation électrochimique procède aussi via le mécanisme des lacunes. Ce mécanisme est présenté dans la figure. I. 2.

Pb est oxydé en Pb^{2+} et durant ce processus des lacunes O_{\square}^{2+} d'oxygène sont formées. Elles meurent vers la membrane, à travers la couche de PbO sous l'effet du champ électrique. Sur la membrane, les lacunes d'oxygène réagissent avec H_2O , formant PbO et des ions H^+ . Les ions H^+ migrent vers la solution de manière à maintenir l'électroneutralité de la membrane. Puisque le volume molaire du PbO est plus grand que celui de Pb, des stresses mécaniques sont initiées à l'interface avec le PbSO₄. Sous l'influence de ces stresses, quelques cristaux de PbSO₄ sont déplacés, les pores entre eux sont élargies et H_2SO_4 pénètre dans la couche de PbSO₄. Lorsque l'acide sera en contact avec la surface de PbO, la dissolution d'oxyde commence et PbSO₄ est déposé. Les cristaux de PbSO₄ développés réduisent la section des pores et la solution devient alcaline. De cette manière, que les cristaux de PbSO₄ croissent en faveur de la dissolution partielle de la couche de PbO [13].

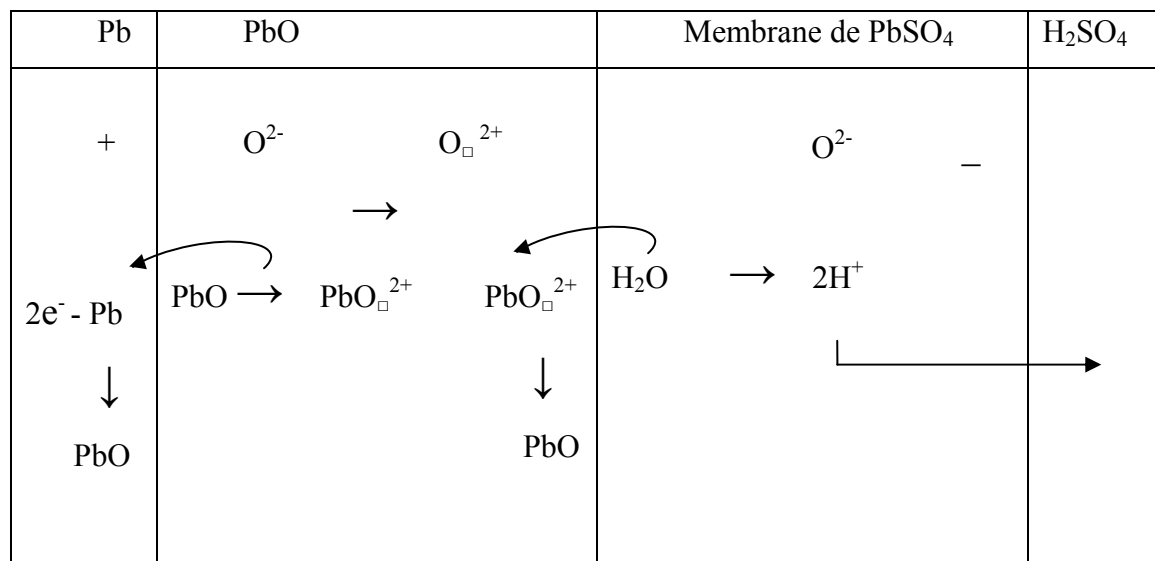


Figure. I. 2: Schéma réactionnel des processus élémentaires ayant lieu due au passage de courant à travers la couche anodique formée dans le domaine de potentiel de l'oxyde de plomb pendant l'oxydation dans H₂SO₄ [12]

I.2.1.2. Les oxydes intermédiaires de Pb

I.2.1.2.1. stœchiométrie

Anderson et Sterns [17] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation de tet-PbO avec l'oxygène à 310 °C pour des temps de réaction différents ainsi que durant la désintégration de PbO₂ à 300-330 °C sous vide ou en azote. Ces températures sont relativement basses ce qui permet l'étude des altérations structurales lentes avant l'établissement de l'équilibre. Les oxydes intermédiaires sont présentés sur le schéma de la figure.I.3.

A des rapport O :Pb, x=1.08 à 1.41, un système biphasé est formé, appelé tet-PbO + PbO_n. Le dernier composé est un oxyde non stœchiométrique avec une composition variable et une cellule élémentaire pseudo-cubique. Pendant la décomposition thermique du PbO₂ dans la région x =1.57 à 1.98, un système biphasé PbO₂ + α-PbO_x est formé. Il a été suggéré que la cellule élémentaire de α-PbO_x est monoclinique avec une formule à l'état idéal similaire à Pb₁₂O₁₉ (PbO_{1.583}) qui contient une certaine concentration des lacunes d'oxygène.

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

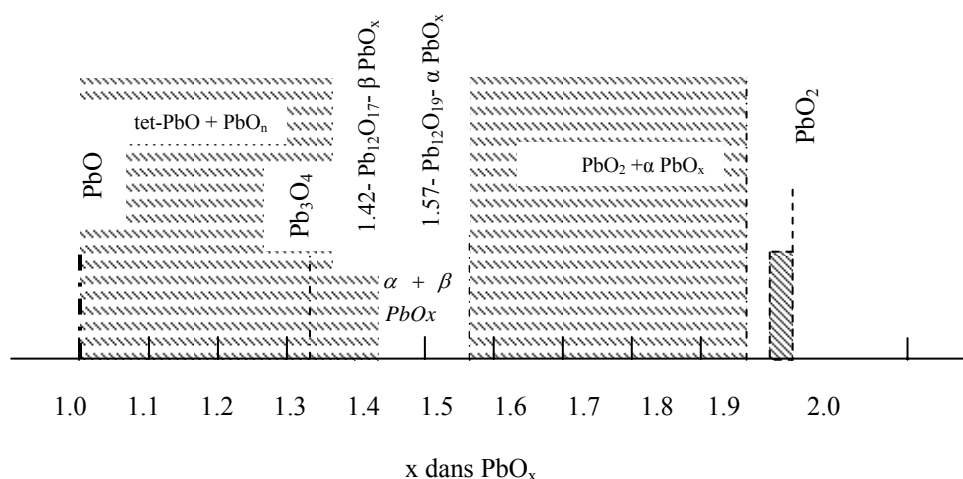


Figure. I. 3 : Schéma du diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine $PbO-PbO_2$

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

I.2.1.2.2. Conductivité électrique

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

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

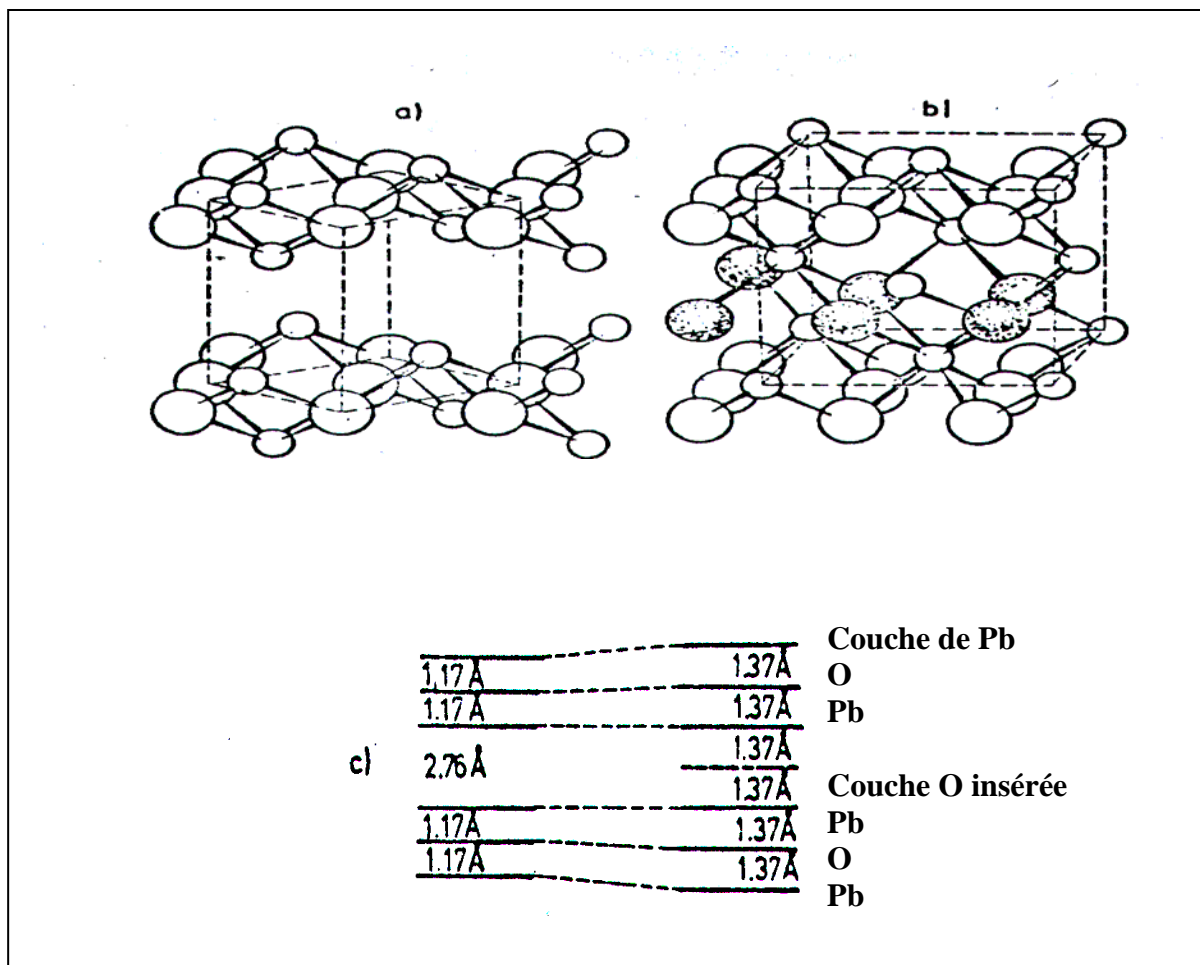


Figure. I. 4 : Relation entre la structure et la cellule élémentaire de tet-PbO et les oxydes pseudo-cubiques. (a) Structure de tet.PbO ; (b) Structure de l'oxyde pseudo-cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements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

I.2.1.3- Structure des oxydes intermédiaires PbO_x

Dans le tableau (1) nous rassemblons les données cristallographiques des différents oxydes.

β - PbO ₂ , quadratique.	a= 4,945 Å c=3,378 Å
α - PbO ₂ , orthorhombique.	a=4,938 Å b=5,939 Å c=5,486 Å
α PbO ₂ Pb ₁₂ O ₁₉ (PbO _{1.58}), monoclinique.	a=7,72 Å b=10,81 Å c=11,48 Å $\beta=88^{\circ}68'$
Pb ₂ O ₃ (PbO _{1.50}), monoclinique.	a=7,006 Å b=5,632 Å c=3,909 Å $\beta=82^{\circ}19'$
β -PbO _x , Pb ₁₂ O ₁₇ (PbO _{1.57}), orthorhombique.	a=7,78 Å b=10,98 Å c=15,28 Å
Pb ₃ O ₄ (PbO _{1.33}), quadratique.	a=8,788 Å b=6,551 Å
β -PbO, orthorhombique.	a=5,476 Å b=4,743 Å c=5,876 Å
α -PbO, quadratique.	a=3,972 Å c=5,023 Å

Tableau I.1: les données cristallographiques des différents oxydes

I.3. STRUCTURE DE LA PLAQUE POSITIVE

La plaque positive de l'accumulateur au plomb comporte trois éléments structuraux : grille, couche de corrosion et masse active sont présentés sur le schéma figure.I.5. Durant la charge et la décharge de la plaque, ces éléments exercent différentes fonctions et sont soumis à des différents processus irréversibles qui peuvent limiter la capacité et avec ça, raccourci la vie de la batterie.

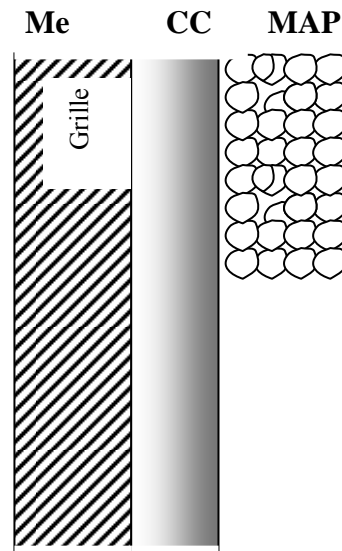


Figure. I. 5 : schéma représentatif de la plaque positive

I.3.1. Grille

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

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

Il a été établi [9,10, 19-26], qu'avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille, la vitesse de la corrosion augmente et la surtension de dégagement de l'oxygène

diminue. Ruetschi [9,10] et Krivolapova [21] ont affirmé que lors d'une polarisation à courant constant, la vitesse de corrosion augmente lentement avec le temps de polarisation et avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille. La vitesse de corrosion augmente fortement lors de la polarisation à potentiel constant et avec augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille [10].

I.3.2. couche de corrosion

I.3.2.1. Caractéristiques de la couche de corrosion

La couche de corrosion se forme durant l'exploitation de l'accumulateur et représente la zone la plus sensible et la plus critique de la plaque positive. D'un côté, la couche de corrosion est un lien mécanique entre la grille et la masse active, capable de supporter des tensions qui naissent à la charge et décharge. 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 PbO_2 et les autres oxydes dans la couche de corrosion sont supérieurs à celle de la réduction du PbO_2 dans la masse active, la résistance de la couche de corrosion augmente rapidement. Par conséquent, la masse active ne sera pas exploitée jusqu'à ses performances réelles. La plaque positive se polarise assez fortement ce qui bloque le courant. Lorsque la vitesse de réduction du PbO_2 et 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.

I.3.3. masse active

I.3.3.1. Structure de la masse active

La structure de la masse active a été décrite dans les travaux de Pavlov et Bashtavelova [27]. Elle est édifée de petites particules de PbO_2 (600-3000Å) qui sont liées entre elles en formant des agglomérats microporeux (niveau de microstructure). D'autre côté, les agglomérats sont liés sous forme d'un squelette macroporeux (niveau de macrostructure) sont présentés sur le schéma de la figure.I.6.

Pavlov et Balkanov [28] ont établi que les particules des bioxydes de plomb possèdent une construction hétérogène et que leur surface et quelques zones de leur volume sont partiellement ou totalement hydratées.

Lorsque la batterie est utilisée comme source d'énergie, 35 à 50 % de la masse active participe dans les processus électrochimiques pendant la décharge. Cela signifie que la partie supérieure de la structure de la masse active (particules, agglomérats, squelette) se détruit en se

transformant en cristaux de PbSO_4 . A ce moment, l'homogénéité et la continuité de la structure se détruisent. Pendant la charge, la partie supérieure de la structure de la masse active se restaure complètement de nouveau. Ces processus se caractérisent par le phénomène de réversibilité, pouvant atteindre 1200-1500 cycles de charge-décharge.

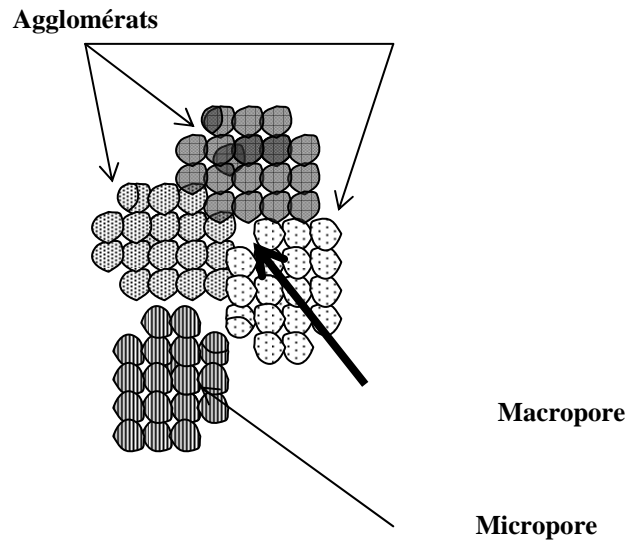


Figure. I. 6 : *structure de la masse active*

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

- 1)-la structure du bioxyde de plomb doit être de nouveau restaurée. Cela exige :
 - a)** une organisation nécessaire des pores dans lesquels circulent les flux des ions qui participent aux réactions ;
 - b)** une surface active suffisante sur laquelle se déroule les réactions électrochimiques de la décharge ;
 - c)** un squelette solide sur lequel circulent les électrons jusqu'à n'importe quel point de la masse active pour être continue.

2)-une structure de la couche de corrosion qui puisse assurer le contact mécanique et électrique entre la grille et la masse active.

3)-les nouvelles particules et agglomérats formés suite à l'oxydation de PbSO_4 en PbO_2 , doivent être en bon contact mécanique et électrique avec les particules de PbO_2 qui n'ont pas été

réduites durant la décharge précédente dans la structure de couche de corrosion et la masse active.

Yamashita et Matsumaru [29] ont conclu que la masse active non cyclée de la plaque positive contient deux types de PbO_2 : l'un se décompose thermiquement en PbO avec formation de $\beta\text{-PbO}_x$, l'autre sans formation de ce type de phase intermédiaire. Constable et ses collaborateurs [30] rapportent que la plaque positive de l'accumulateur au plomb contient du PbO_2 amorphe et qu'il par la suite PbO_2 inactif après des cycles progressifs de charge-décharge. Les mêmes auteurs confirment que le PbO_2 amorphe existe en quantité 6-29% dans des plaques positives non cyclées et qu'il augmente faiblement en quantité pendant les cycles de charge-décharge.

Simon et ses collaborateurs nient la présence de PbO_2 amorphe et proposent le model de la perte d'hydrogène comme ils acceptent que l'activité électrochimique de PbO_2 est en fonction de la quantité d'hydrogène qui pénètre dans le PbO_2 . Mosely [31] arrive à la conclusion que l'hydrogène se trouve sur la surface hydratée des particules de PbO_2 qui limitent sa réactivité. Simon et ses collaborateurs [32], Jorgensen [33], Hill [34-38] ont conclu la présence d'hydrogène comme protons ou eau dans les cristaux de PbO_2 . Caulder [39,40] a publié que le contenu d'hydrogène dans les particules de PbO_2 obtenu électrochimiquement est plus grand que celui dans les particules de PbO_2 obtenu chimiquement. Hill et ses collaborateurs [37, 41] ont constaté que l'hydrogène se trouve principalement sur la surface cristalline. Une partie se trouve sous forme de groupes OH^- mobiles ou adsorbés ou sous forme de molécules d'eau. L'autre partie d'hydrogène est fermement liée au réseau cristallin dont l'hydrogène est peu mobile.

Bode [42] a constaté que la morphologie des cristaux de PbO_2 à l'intérieur et l'extérieur de la plaque positive est différente. Yamashita [29] affirme que dans le cas des plaques positives non cyclées, les cristaux de PbO_2 dans la couche superficielle possèdent un degré de cristallinité plus bas que celui que possèdent ceux de l'intérieur. Cette différence de cristallinité, progressivement disparaît avec l'avancement des cycles de charge-décharge.

Pohl [43-46] a constaté que la réactivité électrochimique de la couche superficielle de PbO_2 est fortement influencée par la stabilité du réseau cristallin de PbO_2 décrit par $\text{PbO}_{2-x}(\text{xH}_2\text{O})$.

Yamashita [29] conclue que la stabilité de PbO_2 augmente avec l'augmentation des dimensions des cristaux de PbO_2 .

Simon et Jones [47] ont constaté que la masse active est composée des cristaux prismatique ou sous forme d'aiguilles et de petits cristaux polyèdres avec des dimensions approximativement égales. Boher et ses collaborateurs [48, 49] affirment que les cristaux de PbO_2 contiennent des zones avec structure idéales, des octaèdres $Pb_{24}O_{48}$ sans protons, et des zones avec protons, $Pb_{24}O_{40}(OH)_8$.

I.4. PROCESSUS IRREVERSIBLES 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.I.7) [50].

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.

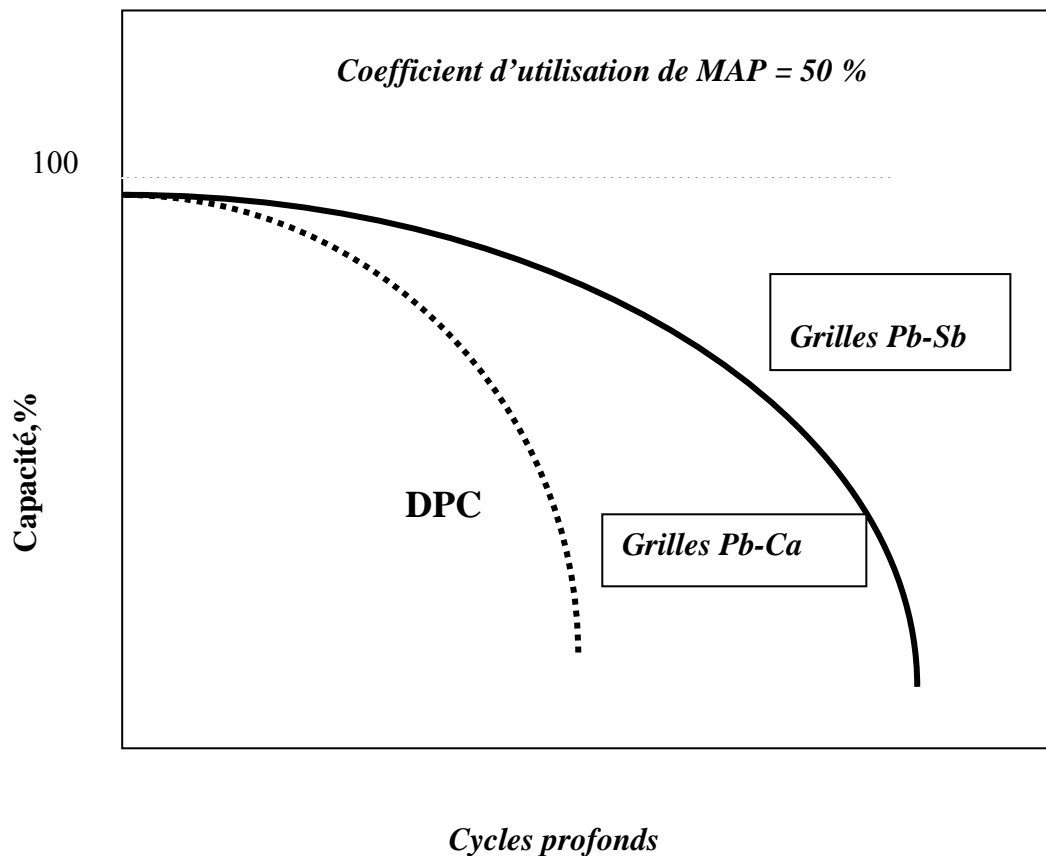


Figure. I. 7 : Dépendance de la capacité des électrodes construites avec des grilles en PbSb et PbCa avec le nombre des cycles profonds

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.

I.4.1. Les paramètres qui influent sur la DPC

I.4.1.1. Additifs dans l'alliage de la grille

L'antimoine a le plus grand effet sur la DPC. Il a été constaté que la durée de vie diminue presque linéairement avec la diminution de la concentration en Sb dans l'alliage de la grille de 6 à 1%Sb [50].

I.4.1.2. Densité de la masse active

Chang [51] a constaté que la durée de vie des accumulateurs augmente au cours des cycles de charges décharges avec l'augmentation de la densité de la masse active et l'épaisseur des plaques. Les plaques les plus denses les épaisses ont 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.

I.4.1.3. Régime de charge et décharge

Nelson et Wisdom [52] 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. [53] ont trouvé que des électrodes de type Planté maintiennent une grande et stable capacité lorsqu'elles sont chargées jusqu'à 70% avec un courant égal à $(C/1)-(C/2)$ A et après ça, une surcharge 15-2% avec un courant faible. Si le courant de décharge est $C/10$ A et la surcharge est 50%, les plaques perdent rapidement leur capacité au cours des cycles de charges décharges et les phénomènes de DPC apparaissent. De même, cet effet est remarqué chez des électrodes empâtées.

I.4.2. Conditions d'apparition de la DPC

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

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

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

I.5. GROUPES DE CONCEPTIONS TRAITANT LES CAUSES D'APPAIRITION DE LA DPC

I.5.1. premier groupe de conception

I.5.1.1. Phénomènes ayant lieu dans la couche de corrosion

I.5.1.1.1. Changement de la composition et des caractéristiques de la couche de corrosion au cours des cycles de charge décharge.

I.5.1.1.1.1. Formation d'une couche barrière de PbSO_4 au cours des cycles de charge décharge

Tudor et ses collaborateurs [54] constatent au cours des cycles de charge décharge de la batterie avec des grilles en Pb-Ca, une concentration de PbSO_4 autour de la grille qui provoque la DPC. Weiniger et Siwek [55] trouvent qu'à un régime de charge tampon de la batterie, la concentration de PbSO_4 autour de la grille est remarquée uniquement dans les plaques avec des grilles en Pb-Ca. Ce phénomène n'est pas remarqué dans les plaques avec Pb-Ca-Sn et Pb-Sb. L'antimoine et l'étain ralentissent la réduction de la couche de corrosion. Hattori et al. [56] constatent que la couche de PbSO_4 est discontinue. Au cours des cycles de charge décharge, l'épaisseur de la couche de corrosion augmente et se forment deux sous-couches. Cependant la

sous couche à côté de la masse active se transforme en PbSO_4 pendant la décharge. Nakashima et Hattori [57] acceptent que les cristaux de PbSO_4 forment une membrane semi imperméable [10, 58, 59] qui bloque le passage des ions SO_4^{2-} dans la couche de corrosion et maintient l'électrolyte autour de sa surface alcaline. Cela conduit à la formation de tet-PbO qui possède une grande résistance.

Kelly [60] confirme que la basse admittance à la charge des électrodes avec des grilles en Pb-Ca, peut être expliquée par l'oxydation difficile de la couche de passivation PbSO_4 en PbO_2 . A part cela, une formation des bulles O_2 dans la matrice poreuse a eu lieu. Cela provoque la coupure de contact entre la grille et la masse active et par conséquent, l'électrode ne se charge pas à fond.

I.5.1.1.1.2. Formation d'une couche barrière de tet-PbO

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

L'utilisation du plomb pur dans les grilles donne une formation accrue d'une couche d'oxyde fortement passive à l'interface grille/masse active [8,61]. Cette couche d'oxyde est très stable dans l'acide sulfurique des batteries. Le film isolant passif diminue la dissolution anodique augmentant par la suite la durée de vie de la batterie [62].

L'accroissement de la résistance diminue la réversibilité et le rendement en charge durant les cycles ultérieurs [52]. Hamcenoja et al [63] ont observé Des difficultés similaires dans des cellules qui ont été profondément déchargées. Fleming et al [64] confirment que La composition de la couche passive est une mixture de $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_x$ ($1 < x < 2$). L'effet cumulatif de ces différents films d'oxydes et de sulfates permet d'empêcher les flux électronique et ionique et par conséquent, gêner les cycles charge décharge de l'anode [62, 52, 63].

La DPC est attribuée à la formation d'un film d'oxyde peu conducteur entre la grille et la masse active qui a été identifié comme tétragonal α -PbO [13,65-67]. La présence de α -PbO est induit par la présence d'une couche de sulfate de plomb qui agit comme une membrane semi-perméable et qui augmente le pH à l'interface grille/ PbSO_4 jusqu'à 9 [59, 2, 68]. Après, le film de PbO croît par un processus de diffusion d'état solide des anions O^{2-} à travers le film [69].

I.5.1.1.1.3- Fissuration mécanique de la couche de corrosion.

Douglas et Mao [70] ont rapporté que la couche de corrosion d'une plaque avec grille sans Sb est soumise aux cycles de charges décharges augmente. Dans cette dernière, naissent des tensions mécaniques. Le volume de PbO_2 est alors de 20% plus grand que celui de Pb, à partir duquel il est obtenu. La couche de corrosion se fissure et le contact entre la MAP et la grille se détériore. Ainsi, La DPC apparait. Mahato [71] est affirmé après consultation, que le nombre des fissures dans la couche de corrosion des grilles en Pb pur est plus grand que dans celui des grilles en Pb-Sb. Constable et al. [30] ont constaté que les fissures dans la couche de corrosion dans les grilles en Pb-Sb sont dans la direction radiale, alors que dans le cas de celles les grilles en Pb-Ca, elles sont concentriques. Hattori et al. [72] ont confirmé que la dureté de la couche de corrosion obtenue du Pb-4%Sb est 54 kg/mm^2 , celle de la couche de corrosion obtenue du Pb-009% Ca est 88 kg/mm^2 . L'antimoine rend la couche de corrosion plus élastique et la protège de la formation des fissures.

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

I.5.2. deuxième groupe de conceptions

I.5.2.1. Phénomènes ayant lieu dans la masse active

I.5.2.1.1.Changement de comportement de la MAP pendant les cycles de charges décharges

I.5.2.1.1.1. Changement des propriétés des contacts entre les agglomérats de la MAP pendant les cycles de charges décharges

D'après Burbank [73,74] et Ritchie [75,76], lorsque la masse active est édifiée des cristaux PbO_2 prismatiques, elle est mécaniquement solide et élastique. Lorsque les cristaux augmentent en grandeur, le contact entre eux s'affaiblit et la capacité de la plaque diminue puisque des grandes zones de la MAP participent dans la génération du courant. La DPC est due à l'augmentation des dimensions des cristaux de PbO_2 au cours des cycles charges décharges. Ce phénomène est observé dans le cas des plaques avec des grilles en Pb et Pb-Ca.

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

Winsel et Voss [77] ont suggéré une manière inverse. Ils acceptent que les particules soient sphériques, ce qui signifie que leur type et leur morphologie ne joue aucun rôle sur la DPC. Ils ont attribué aux contacts entre les sphères (neck zones) quelques propriétés spécifiques qui déterminent la DPC. La DPC est due à l'augmentation de la résistance électrique dans le "neck zones" qui est le résultat de la diminution de la section transversale à cause de la formation de PbSO_4 . Cela change la distribution du courant dans la masse active et des grandes zones de la MAP qui seront détachées du squelette (conducteur électrique). La capacité chute. Des plaques lavées et traitées thermiquement atteintes de DPC, peuvent restaurer leur capacité suite à une relaxation en phase solide des "neck zones".

Simon [78] a relié la diminution de la capacité au cours des cycles de charges décharges prolongés à la formation d'une structure dite ; "corallienne" qui peu ne participe que partiellement dans le processus de génération de courant.

Constable et al. [30] ont supposé à leur tour, que la perte du matériau actif est liée à l'augmentation de la quantité de PbO_2 amorphe dans le processus de l'exploitation. Cela n'a pas été confirmé par les observations microscopiques et les analyses par RX réalisées par Chang [79]. Dans la même étude, l'auteur souligne que le processus de décharge exige non seulement une grande surface, mais encore une distribution convenable des pores par dimensions.

I.5.1.1.2. Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours des cycles de charge décharge

Caulder et al. [40,39, 80, 81] ont proposé un model d'après lequel, la perte d'hydrogène de PbO_2 diminue sa réactivité. La réactivité électrochimique est en fonction de la quantité d'hydrogène inséré dans le réseau cristallin des particules PbO_2 . La masse active contient deux types d'hydrogène : l'un est lié dans l'eau, l'autre est sous forme d'ions OH^- . Le dernier provoque un désordre dans le réseau cristallin. Au cours des cycles de charges décharges, la quantité de l'hydrogène non aqueux diminue. Cela conduit à une réorganisation structurale du composant amorphe. La réactivité électrochimique de PbO_2 ainsi que la capacité diminuent.

Pohl, Rickert et al. [44, 82-84] ont proposé un model de stœchiométrie et activé variables. Les atomes d'hydrogène ($\text{H}^+ + \text{e}^-$) pénètrent dans le réseau cristallin de PbO_2 et changent le rapport $\text{Pb}:\text{O} = 1:2$ avec une valeur " b". On obtient par la suite un composé non stœchiométrique $\text{Pb}_{(2-b)}(\text{H}_2\text{O})_b$. Les caractéristiques électrochimiques dépendent des endroits dans le réseau cristallin occupés par l'hydrogène. L'hydrogène non aqueux se comporte comme

catalyseur des réactions d'oxydation et de réduction de PbO_2 et avec cela, détermine sa réactivité électrochimique [83]. Jorgensen et al. [85] et Hill et al. [37,38,41,86] constatent que l'hydrogène se trouve principalement sous forme d'eau adsorbée et d'ions hydroxyles [37,38,41]. Ces auteurs n'ont pas constaté une corrélation entre la réactivité électrochimique et la quantité d'hydrogène [37,85]. Aucune relation entre le désordre structural et la capacité de la plaque n'a pas été constatée [41,86].

Maskalik [87] relie la réactivité électrochimique avec les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de PbO_2 .

I.6. INFLUENCE DE L'ETAIN SUR LA DIMINUTION PRECOCE DE LA CAPACITE

Pour améliorer la performance des accumulateurs au plomb, différents additifs ont été étudiés en détail pour l'amélioration de la dissolution du film passif. Parmi ces additifs, l'étain qui même à des niveaux de 0.5%, augmente la réversibilité de l'anode après stockage et décharge profonde [64,88].

D'après les travaux de littérature [89-92], 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 [93] et n'a pas d'influence sur leurs caractères électrochimiques [94].

D'après les données thermodynamiques [95], 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 [96], l'étain supprime la transformation de Pb en $\alpha\text{-PbO}$. Des conclusions similaires ont été faites par Pavlov et al. [11], qui suggèrent que le Sn soit incorporé dans le réseau cristallin de PbO/PbO_x . D'après Takahashi et al. [97], l'étain accélère la croissance de $\alpha\text{-PbO}_2$ qui empêche la formation d'une couche de sulfate de plomb à la surface de la grille. Cependant, Carter et al. [98] trouvent que les alliages des anodes Pb-Ca-Sn perdent 20% de leur capacité initiale après 50 cycles de décharge profonde. La diminution de la capacité observée est attribuée à la perte de contact entre la grille et le matériau actif due à l'augmentation de la vitesse de formation du produit sur la surface. Nelson et Wisdom [99] ont trouvé que l'addition de l'étain conduit à la formation des films discontinus d'oxydes sur les grilles au cours d'une décharge peu profonde. Ils ont aussi trouvé que les alliages Pb-Sn exhibent une attaque corrosive accrue au long des limites des grains à l'interface grille/électrolyte. Slavov et al. [100] ont conclu que l'étain aide à

la dissolution du film passif et à rendre la surface de ce film plus conductrice, permettant de cette manière, l'arrivée de l'électrolyte jusqu'à la grille.

A un régime de charge tampon de la batterie avec plaques Pb-Ca-Sn, Weiniger et Siwek [55] n'ont pas remarqué de concentration de PbSO_4 autour de la grille Pb-Ca-Sn. Ils confirment que l'étain ralentisse la réduction de la couche de corrosion

A l'aide des techniques électrochimiques et des analyses métallographiques, Rocca et al. [101] 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 [96,102-104] 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 [57] rapportent, que chez des alliages Pb-Sn-Ca, Sn empêche la formation du film barrière. Giess [96] 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 [105] 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 [106] 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.

I.7. INFLUENCE DE L'ANTIMOINE SUR LES CARACTERISTIQUES DE LA COUCHE DE CORROSION.

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, Jenkins [107], Hermann [108], Dowson et ses collaborateurs [109], Barak [110] constatent que 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 [111-114].

Rogatchev [115] confirme que 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 [116] 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.

Frost et ses collaborateurs [117] arrivent aux mêmes constatations d'Arifuku. Frost et ses collaborateurs [117] supposent que cela est dû à une attaque sélective dans le domaine eutectique riche en Sb.

D'après Caldara et ses collaborateurs [118], 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.

1.8. BUT DE CE PRESENT TRAVAIL

Ce présent travail a deux objectifs:

1- le premier objectif est de suivre l'évolution de la conductivité de la couche de corrosion avec le temps tout en modifiant la teneur en Sn de 0 à 5% et en Sb de 0 à 12% malgré que l'utilisation de l'étain n'excède pas 0,4% dans l'industrie à cause de son prix ci élevé et que l'utilisation de l'antimoine reste presque à 2% parfois juste pour ne pas affecter les caractéristiques mécaniques.

2- Le deuxième objectif est de comparer la conductivité des deux métaux à fin d'en tirer une idée sur l'influence de l'étain sur la PCL qui a lieu par suite de la réduction de la quantité de l'antimoine ou son remplacement par le calcium dans la constitution des grille de l'accumulateur au plomb.

Protocole Expérimental

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.Préparation des alliages

II.1.1- Pb-Sn

Les alliages de Pb-Sn sont préparés à partir du plomb et d'étain de pureté 99.99%. L'opération est faite de manière à fondre dans un creuset en porcelaine à une température de 300°C des quantités nécessaires du plomb et de l'étain pour obtenir des différents alliages allant de 0,1, 0,2, 1, 2 à 5% Sn. Le fondu pour chaque alliage est vidé rapidement dans un tube cylindrique de cuivre de 1,5 cm de diamètre. Une fois l'alliage de forme cylindrique est libéré du moule, il est ensuite coupé en pastilles de 3 mm d'épaisseur.

II.1.2-Pb-Sb

Les alliages de Pb-Sb sont préparés de la même manière sauf que l'antimoine utilisé était sous forme de ligature 40%Pb-60%Sb et que la température de fusion était plus 700 °C.

II.2- traitement de la surface

Les échantillons sont polis, en premier lieu, mécaniquement à l'aide du papier abrasif de différents degrés. Ils sont ensuite dégraissés par du trichloroéthylène, puis lavés avec l'eau distillée et séchés rapidement avec un séchoir. Les échantillons sont gardés dans un dessiccateur pour éviter d'éventuelle oxydation.

II.3-Cellule

On utilise un montage classique à trois électrodes qui se compose de:

L'électrode de travail sous forme de pastille (figure. II.14b) déjà préparée qui est montée dans un porte-échantillon similaire à celui de la cellule de corrosion commerciale fabriqué au laboratoire par du téflon. La cellule est de forme cubique fabriquée elle aussi au laboratoire à partir des plaques en PVC. L'électrode de travail est montée latéralement sur l'une des parois de la cellule. L'électrode auxiliaire est constituée d'une plaque en Pb pur sous forme de pelle ayant une surface de 6,72 cm² (figure. I.14a) opposée parallèlement à l'électrode de travail. L'électrolyte était de l'acide sulfurique de concentration 0,5 molaire préparé à partir d'acide sulfurique pur

pour analyse. L'électrode de référence utilisée est de sulfate de mercure remplie par une solution sulfate de potassium saturé, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$.

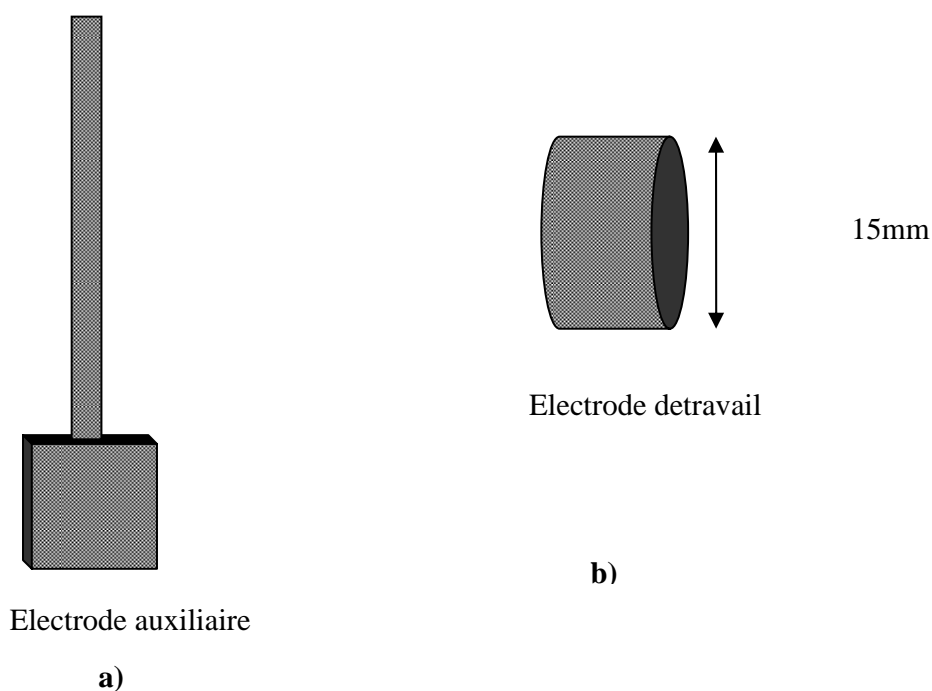


Fig. II. 14 : schéma représentatif des électrodes (a) : électrode de travail (b) : électrode auxiliaire

II.4. Essais électrochimiques

II.4.1. Polarisation anodique

Pour former l'oxyde PbO sur l'alliage, l'électrode de travail (chaque type d'alliage) est anodisée potentiostatiquement à 600 mV par rapport à l'électrode de référence ci-dessus pendant des différents temps: 5, 15, 24, 48 et 72 heures. A la fin d'oxydation, le circuit s'est ouvert et la courbe E-t est enregistrée pendant 4 heures à l'aide d'un potentiostat en utilisant le logiciel VotlMaster4.

II.4.2. mesure de la conductivité de la couche de corrosion

Une fois la courbe E-t est tracée, l'électrode est retirée de la cellule et immergée dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M contenant un couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de concentration 0.025 M. Après avoir mesuré le potentiel libre, l'électrode de travail subit un balayage potentiostatique de -1000 à 1000 mV avec une vitesse de 10 mV/sec. La courbe voltamétrique linéaire tracée est

ensuite transformée en courbe de Tafel pour la détermination du courant d'échange du couple redox sur la couche de corrosion. Cette méthode est effectuée par un potentiostat utilisant un logiciel voltalMaster 4.

Résultats et discussion

RESULTATS ET DISCUSION

III.1.Potentiel libre

III.1.1. Pb-Sn

Les courbes du potentiel libre avec le temps pour les alliages PbSn 0, 0.1, 0.2, 1, 2, et 5% Sn anodisés pour différents temps 5, 15, 24, 48 et 72 heures à 600 mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ saturé dans l'acide H₂SO₄ 0.5 M sont données respectivement sur les figures 1, 2, 3, 4, 5, 6.

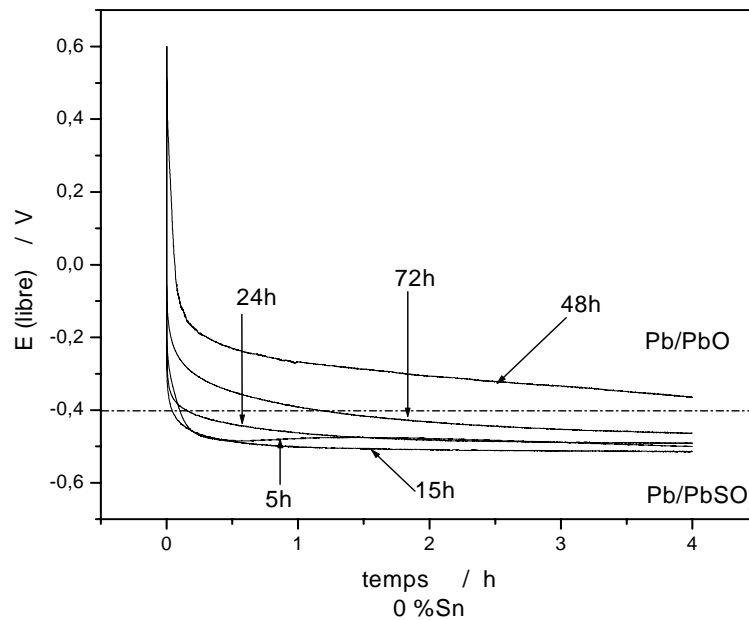


Figure. III. 1 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 0 %Sn (Pb pur) anodisé à 600mV/ Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

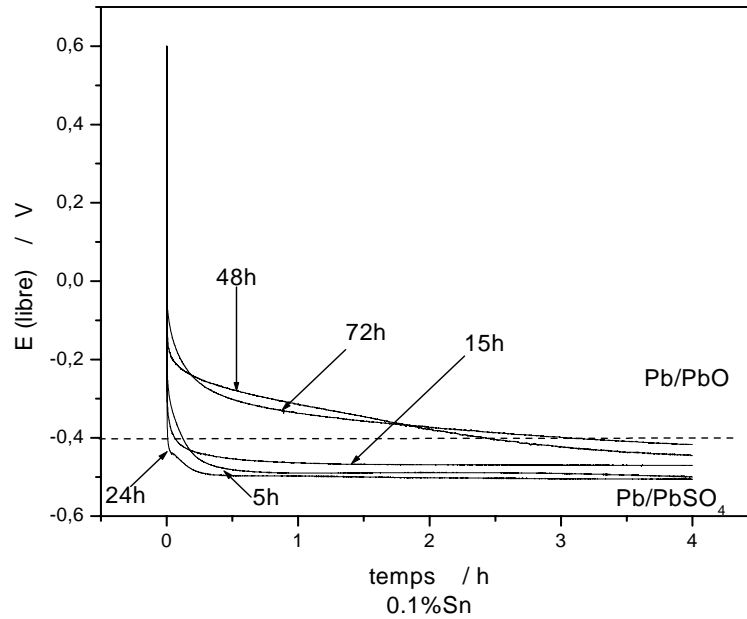


Figure. III. 2 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 0,1 %Sn anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

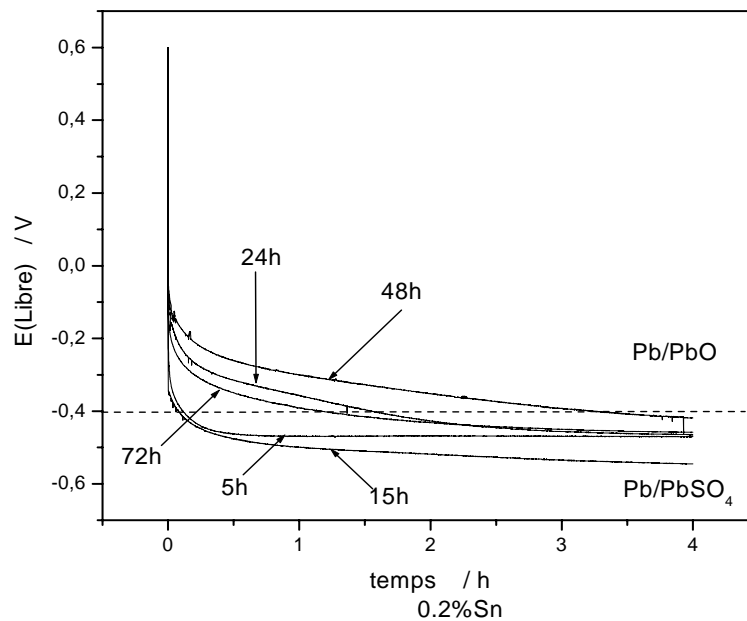


Figure. III. 3 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 0.2 %Sn anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

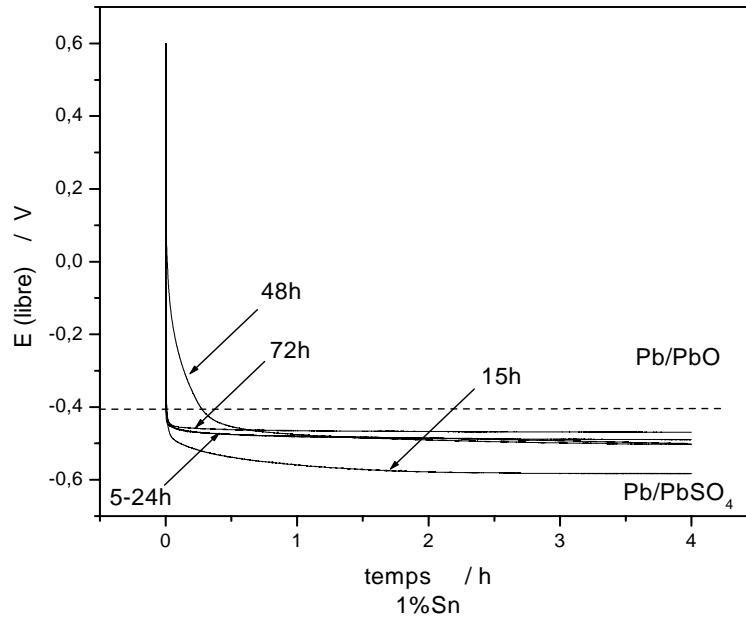


Figure. III. 4 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 1 %Sn anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

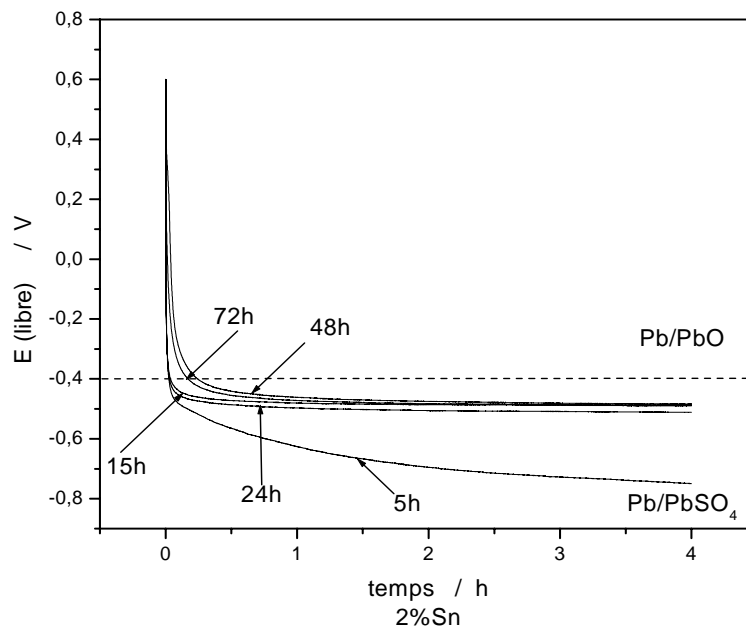


Figure. III. 5 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 2 % Sn anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

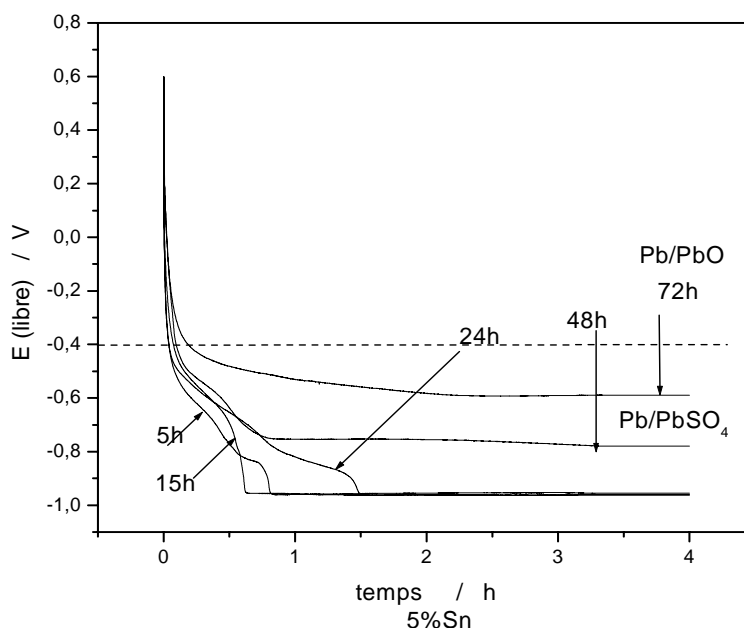


Figure. III. 6 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 5 % Sn anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

Nous pouvons remarquer pour tous les alliages de 0 à 5 % anodisés pour des temps de 5, 15, 24 heures, que le potentiel libre tombe rapidement jusqu'au potentiel du couple redox Pb/PbO/PbSO₄ montrant que l'oxyde PbO est instable dans l'acide sulfurique et il est rapidement transformé en PbSO₄. Cependant, le potentiel libre pour les alliages inférieurs à 2% reste constant pour quelques heures indiquant que la transformation de PbO en PbSO₄ est très lente due à l'épaisseur de la couche.

Pour l'alliage 5% Sn, le potentiel libre continue à tomber jusqu'à des valeurs plus négatives signifiant la rapidité de la transformation de PbO en PbSO₄ due à l'épaisseur mince de la couche de corrosion.

Plus le temps de polarisation augmente au-delà de 24 heures (48 et 72 heures), mieux on distingue que le potentiel libre des alliages 0-2% commence à partir des valeurs plus positives qui signifie la présence de Pb⁴⁺ dans un oxyde PbO_n (n>1). Après quoi, il diminue jusqu'au potentiel du couple redox Pb/PbO.

Pour mieux voir l'influence de temps de polarisation sur la quantité de PbO formé sur la couche de corrosion, nous avons tracé les courbes de potentiel libre de chaque alliage pour chaque durée de polarisation.

Les courbes de potentiel à circuit ouvert de différents alliages 0, 0.1, 0.2, 1, 2, et 5% Sn pour des durées de polarisation 5, 15, 24, 48 et 72 dans l'acide sulfurique 0.5 M à 600 mV sont données respectivement sur les figures 7, 8, 9, 10, et 11.

Nous voyons clairement que l'évolution de potentiel libre avec le temps dépend d'une part, de la durée de polarisation et d'autre part de la teneur en étain dans l'alliage. Pour les alliages contenant de l'étain à de teneurs inférieures à 2%Sn polarisés pendant 5 et 15, le potentiel libre tombe rapidement jusqu'au potentiel d'équilibre de Pb/PbO/PbSO₄. Pour 24 heures de polarisation, le potentiel libre de l'alliage 2% commence à chuter à partir des valeurs plus positives. Lorsque la durée de polarisation augmente au-dessus de 24h, le potentiel libre des mêmes alliages de 0-2% Sn tombe dès des valeurs plus positives indiquant qu'une couche plus épaisse d'oxyde PbO est formée sur la couche de corrosion et que sa transformation est lente et reste constante jusqu'à la fin. Pour l'alliage 5% Sn qui fait l'exception, le potentiel libre chute rapidement vers le potentiel d'équilibre de Pb/PbO et continue vers le potentiel d'équilibre de Pb/PbSO₄ et cela ne dépend pas de la durée de polarisation.

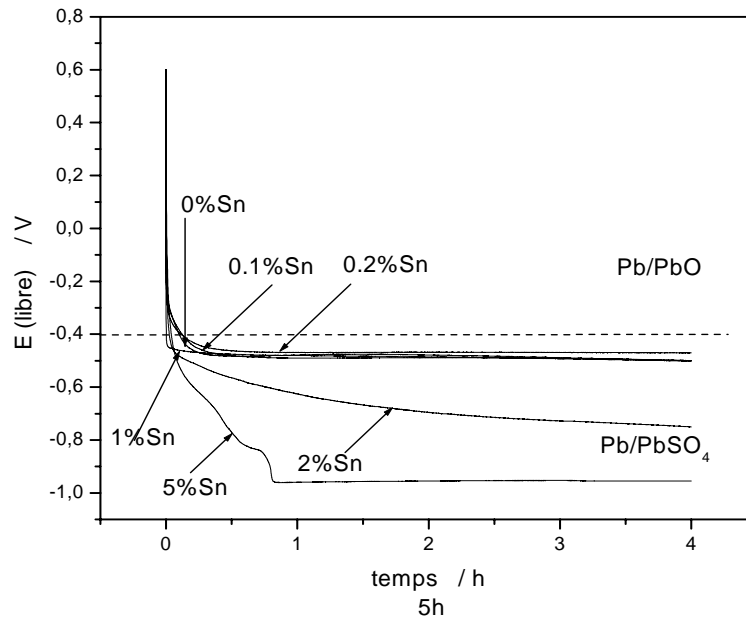


Figure. III. 7 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-5%Sn anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 5h.

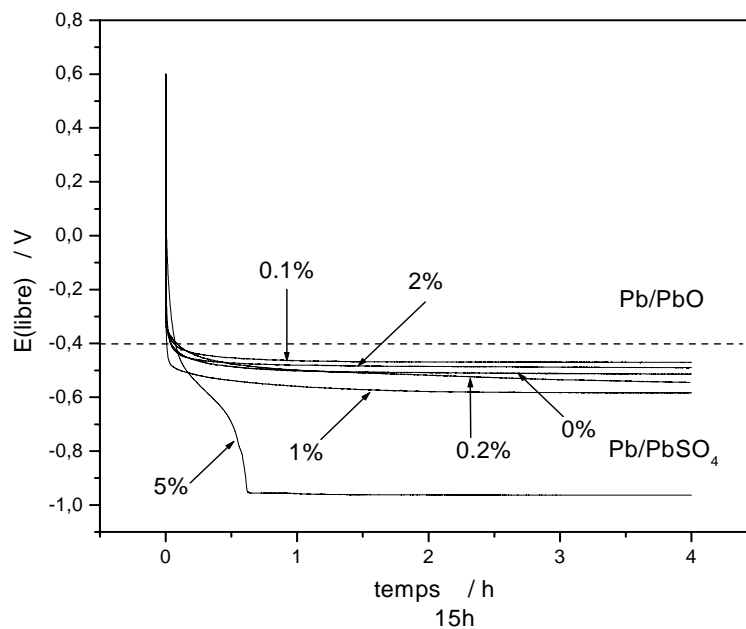


Figure. III. 8 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-5%Sn anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 15h.

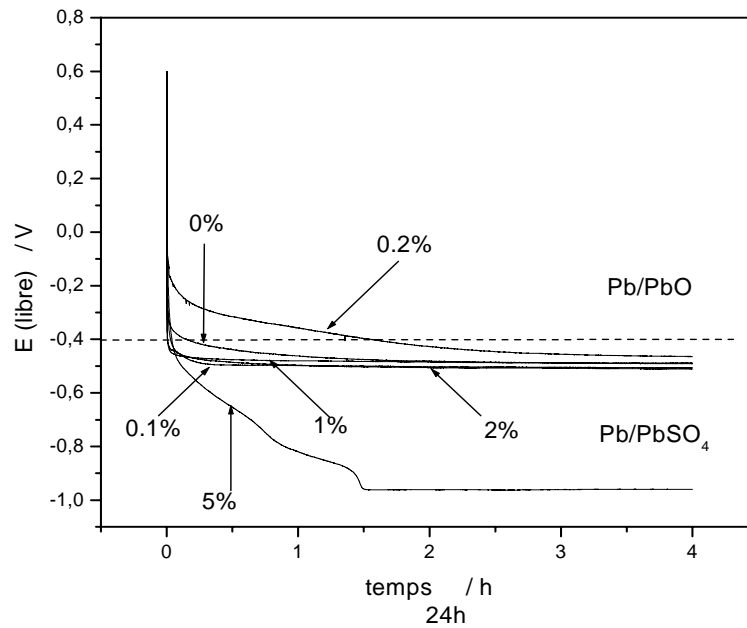


Figure. III. 9: Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-5%Sn anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 24h.

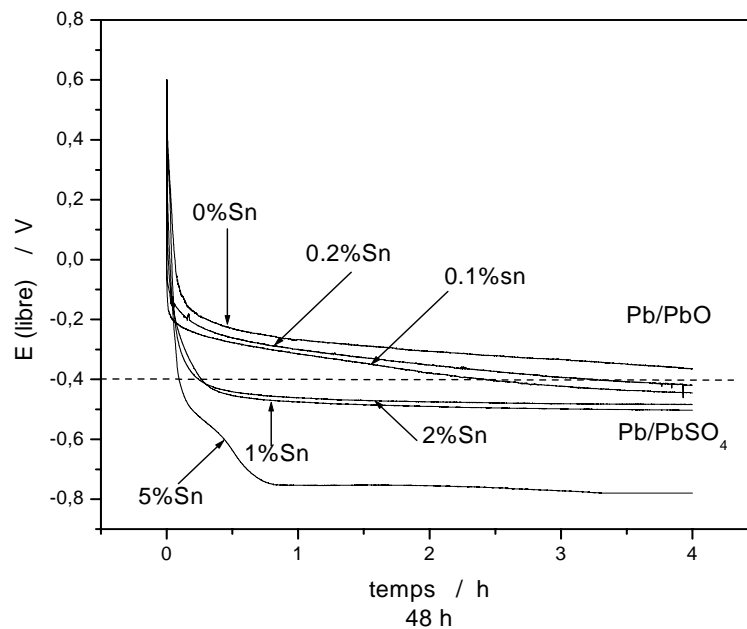


Figure. III. 10: Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-5%Sn anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 48h.

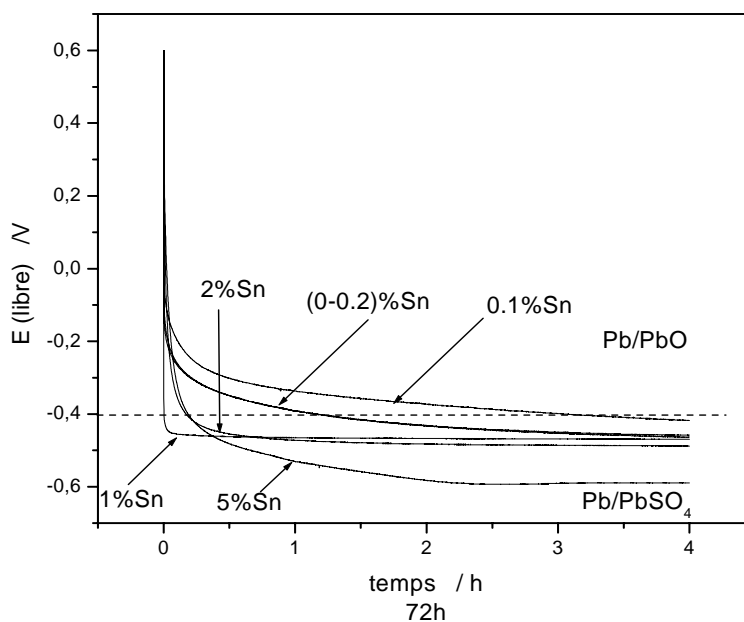


Figure. III. 11: Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-5%Sn anodisé à 600mV/ Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 72h

III.1.2. Pb-Sb

Les courbes du potentiel libre avec le temps pour les alliages PbSb 0.1, 2, 6, 9 et 12% Sb anodisés pour différents temps 5, 15, 24, 48 et 72 heures à 600 mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ saturé dans l'acide H₂SO₄ 0.5 M sont données respectivement sur les figures 12, 13, 14, 15, 16.

Nous pouvons remarquer que le potentiel libre de toutes les électrodes anodisées pour toutes durées de polarisation tombe rapidement jusqu' au potentiel du couple redox Pb/PbO/PbSO₄ avec quelques exceptions s'agissant de l'alliage 1% Sb pour 72 heures, 2 %Sb pour 5 heures et 9% Sb pour 48 heures, indiquant ainsi la formation d'une couche d'oxyde de plomb PbO très mince qui s'est transformée rapidement en sulfate..

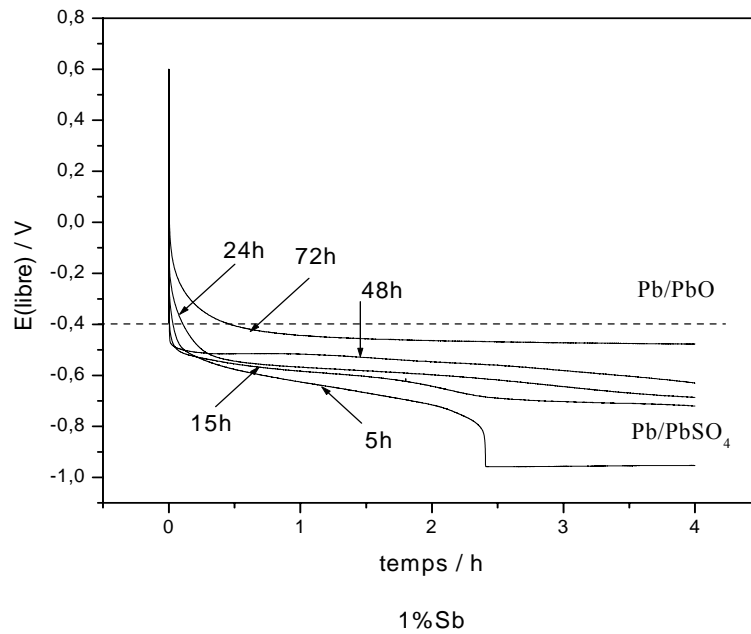


Figure. III. 12: Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 1 % Sb anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

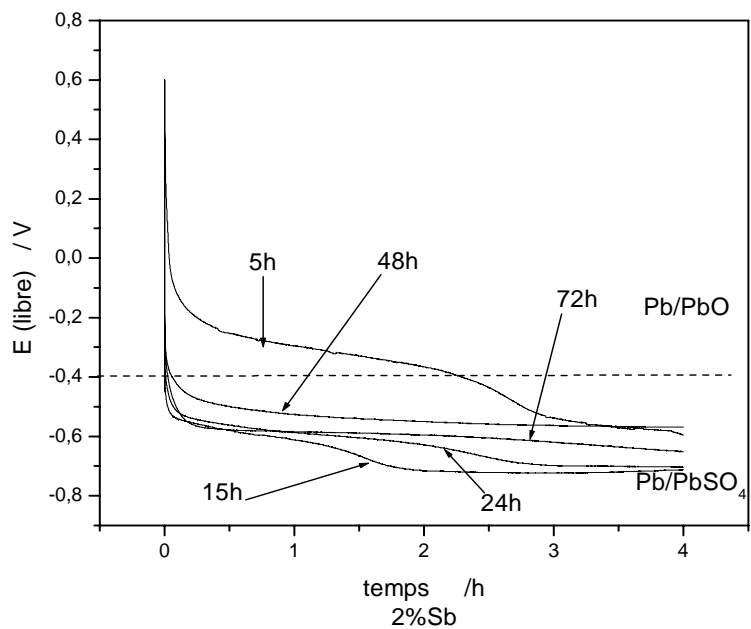


Figure. III. 13 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 2 % Sb anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

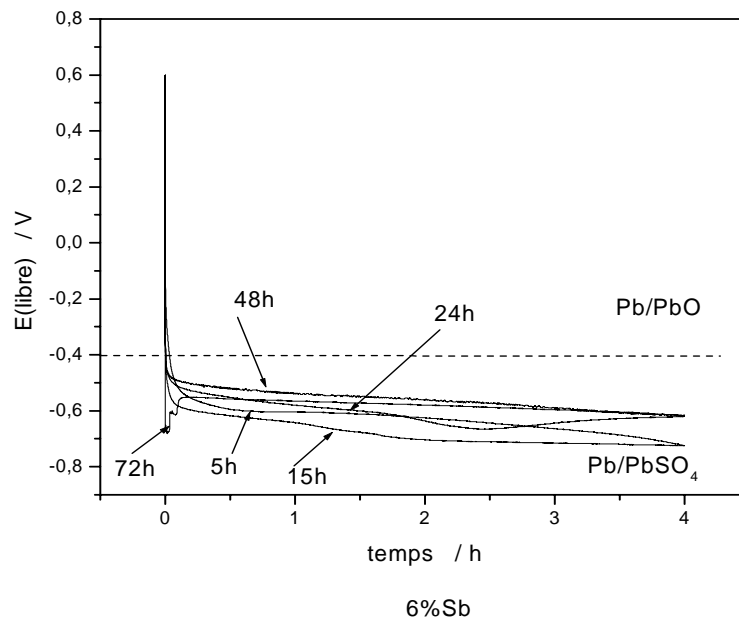


Figure. III. 14 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 6 % Sb anodisé à $600\text{mV} / \text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ dans la solution H_2SO_4 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

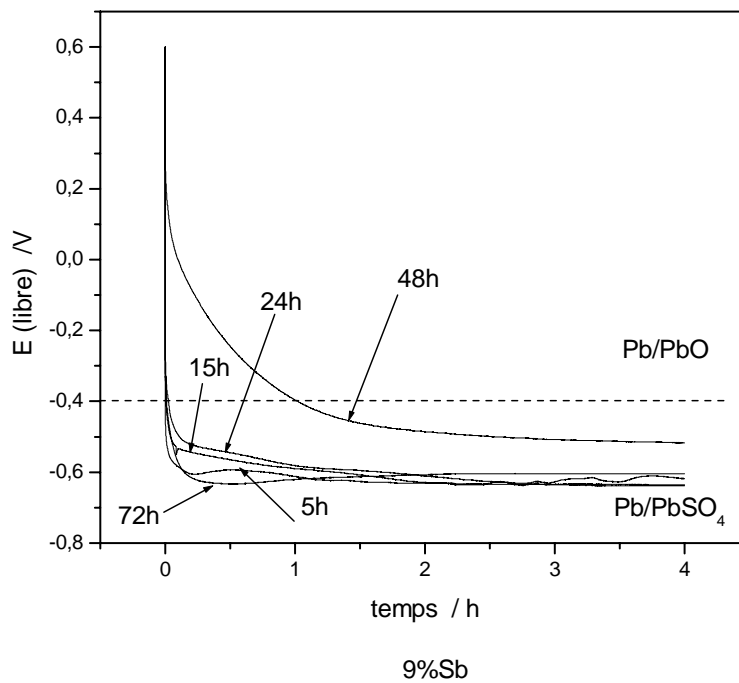


Figure. III. 15 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 9 % Sb anodisé à $600\text{mV} / \text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ dans la solution H_2SO_4 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

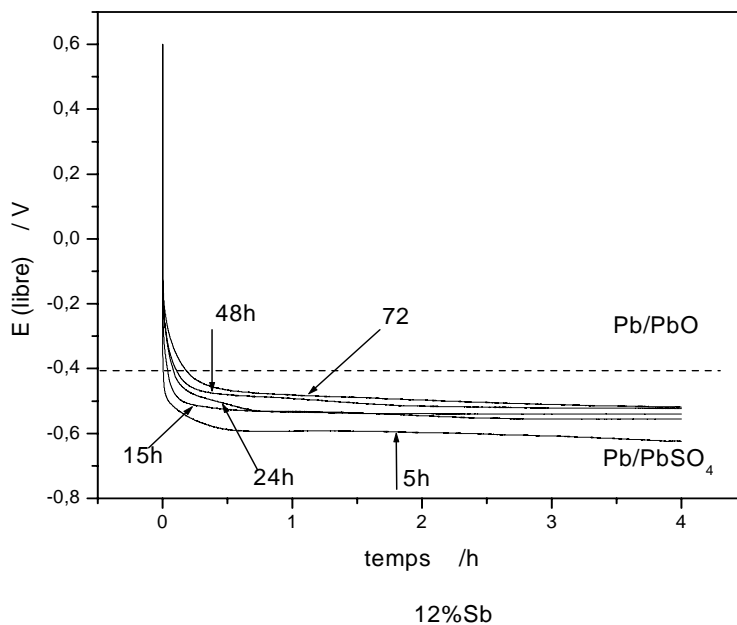


Figure. III. 16 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage contenant 12%Sb anodisé à 600mV / Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans la solution H₂SO₄ 0.5M pour des temps d'anodisation de 5 à 72h

A fin de voir l'influence de temps de polarisation sur la croissance de PbO formé sur la couche de corrosion, nous avons tracé les courbes de potentiel libre de chaque alliage pour chaque durée de polarisation.

Les courbes de potentiel à circuit ouvert de différents alliages 0, 0.1, 1, 2, 6, 9, et 12% Sb pour des durées de polarisation 5, 15, 24, 48 et 72 dans l'acide sulfurique 0.5 M à 600 mV sont données respectivement sur les figures 17, 18, 19, 20, et 21.

Nous pouvons conclure en général, que le temps de polarisation n'a pas grande influence sur l'épaisseur de la couche de corrosion de PbO. Presque pour tous les alliages, le potentiel libre tombe rapidement jusqu'au potentiel de la zone de Pb/PbO/PbSO₄ avec exception de l'alliage 2% pour 5 heures d'oxydation et l'alliage 9 % dans le cas des polarisation de 48 où nous voyons que leurs potentiels libres tombent lentement signifiant la formation d'une couche plus au mois épaisse.

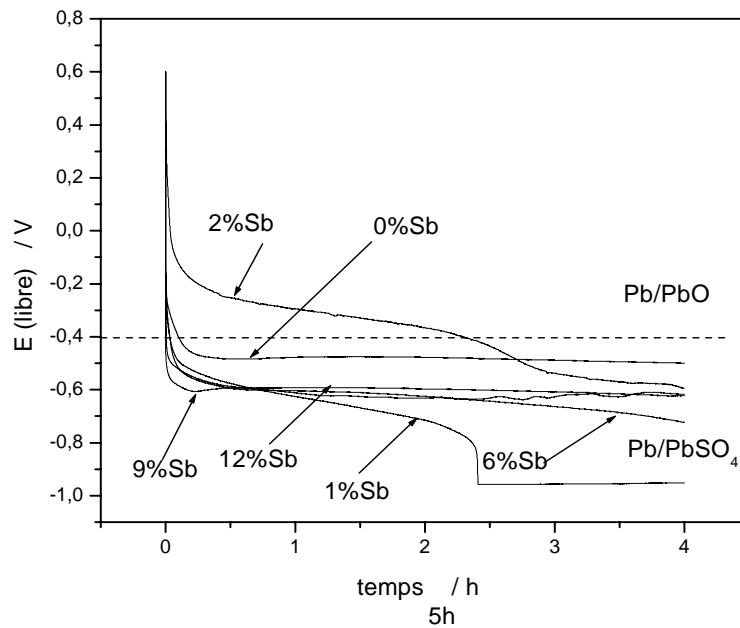


Figure. III. 17 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-12%Sb anodisé à 600mV /Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 5h

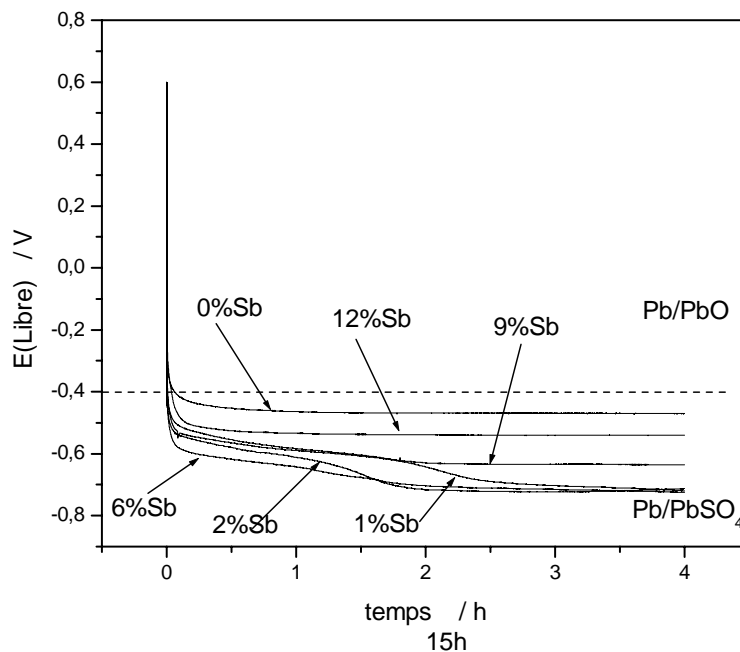


Figure. III. 18 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-12%Sb anodisé à 600mV /Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 15h

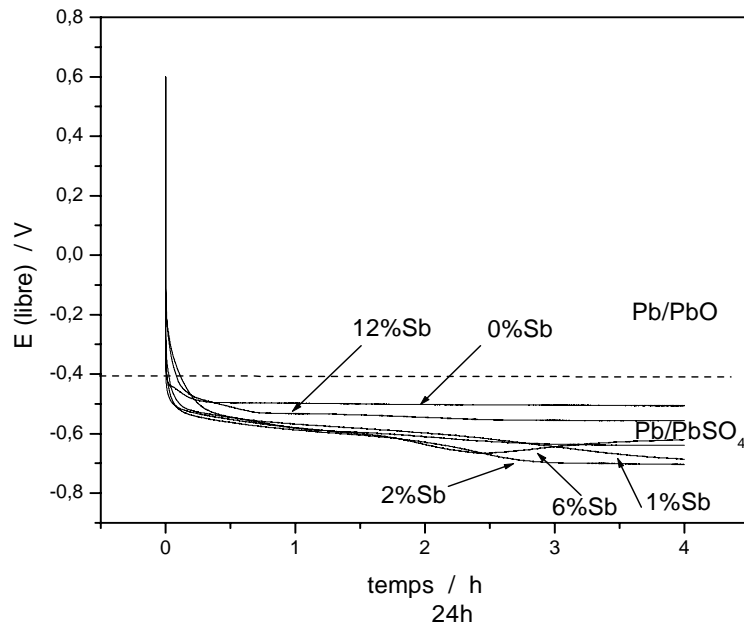


Figure. III.19 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0- 12%Sb anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 24h

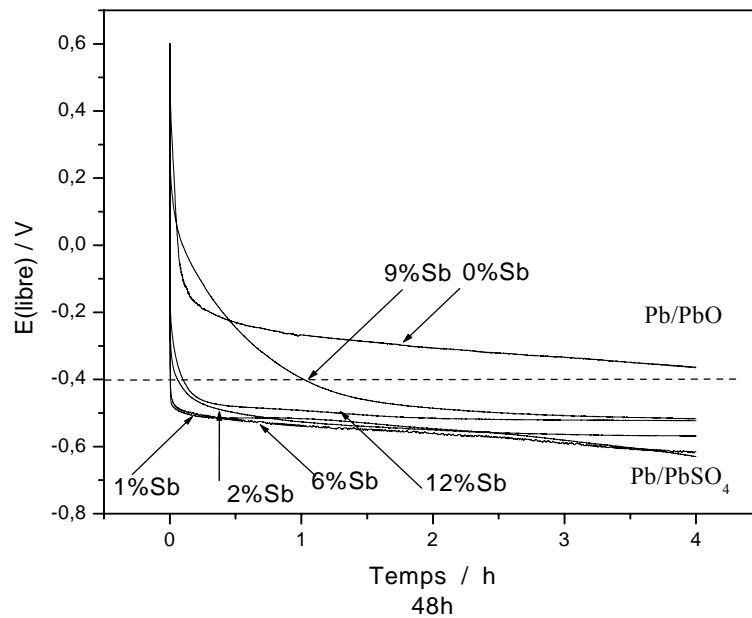


Figure. III. 20 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-12%Sb anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 48h

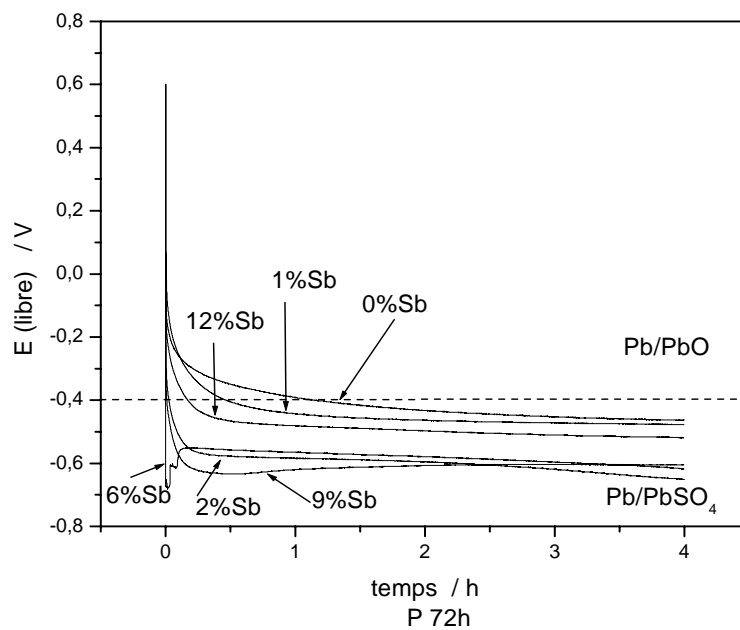


Figure. III. 21 : Evolution du potentiel de circuit ouvert pour les alliages contenant 0-12% Sb anodisé à 600mV/Hg/HgSO₄/K₂SO₄ dans une solution H₂SO₄ 0.5M pendant 72h

III. 2- Mesure de la conductivité

La densité de courant est considérée comme la somme de la densité de courant de passivation i_p et la densité de courant d'échange du couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} .

$$i = i_p + i^0 (Fe^{2+}/Fe^{3+})$$

Pour tous les alliages et à n'importe quelle durée de passivation, i_p est très petit. Le changement de la densité de courant d'échange du couple redox en fonction de la teneur en Sn et Sb dans l'alliage pour chaque durée de passivation et donné respectivement sur les figures 22 et 23.

On constate clairement que l'étain augmente la conductivité de la couche de passivation. Par contre, dans l'ensemble des durées de passivation avec quelques exceptions, l'antimoine n'augmente pas sa conductivité.

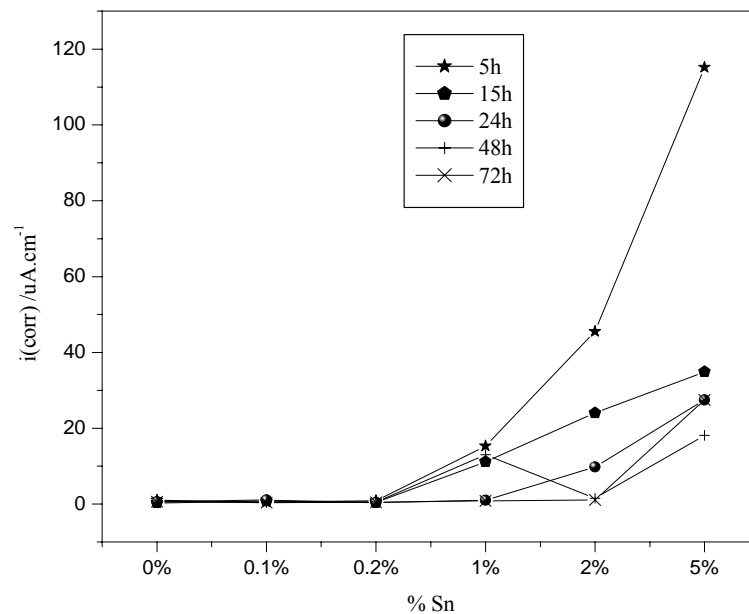


Figure.III. 22: variation de la densité de courant $i_{(corr)}$ du couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} dans H_2SO_4 0.5M avec la teneur en étain dans l'alliage.

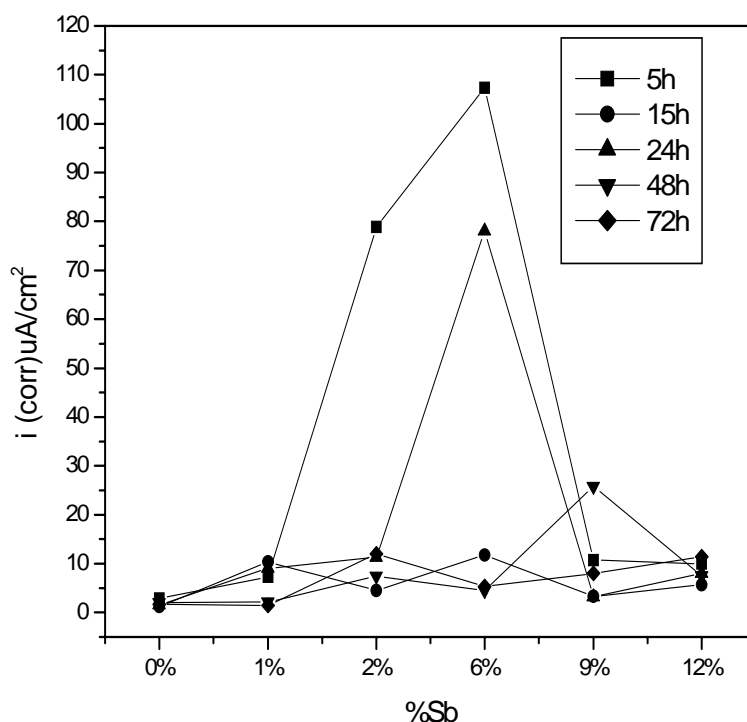


Figure.III. 23: variation de la densité de courant $i_{(corr)}$ du couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} dans H_2SO_4 0.5M avec la teneur en antimoine en l'alliage.

Le changement de la densité de courant d'échange du couple redox en fonction de la durée de passivation pour des différentes teneurs en Sn et Sb dans l'alliage est donné respectivement sur les figures 24 et 25.

Il est très clair à partir de la figure 24, que le courant d'échange diminue en augmentant la durée de polarisation et cela pour tous les alliages contenant de l'étain. D'autre part, les alliages riches en étain présentent des courant d'échanges qui augmente en augmentant la teneur en étain dans l'alliage notamment pour des temps de polarisation relativement petits 5 et 15 heures.

Pour ce qui en relation avec l'antimoine, nous constatons que ni la durée de polarisation ni la teneur en Sb influe sur le courant décharge avec les exceptions notées ci-dessus. Il est dû probablement à ce que l'antimoine de l'alliage ne s'oxyde pas au potentiel de 600 mV ou bien il se libère de l'oxyde formé dans la solution et par suite il s'adsorbe sur la plaque négative comme il est indiqué par plusieurs chercheurs mais cela lorsque l'anode est oxydée à des potentiels dans la région de PbO_2 .

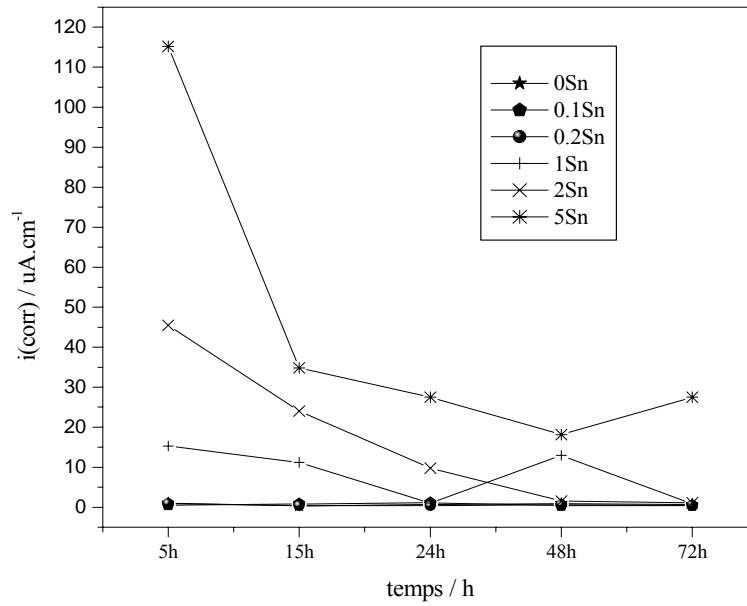


Figure.III.24: variation de la densité de courant $i_{(corr)}$ du couples redox Fe^{2+}/Fe^{3+} dans H_2SO_4 0.5M d'alliage contenant différent pourcentages de Sn avec le temps d'anodisation

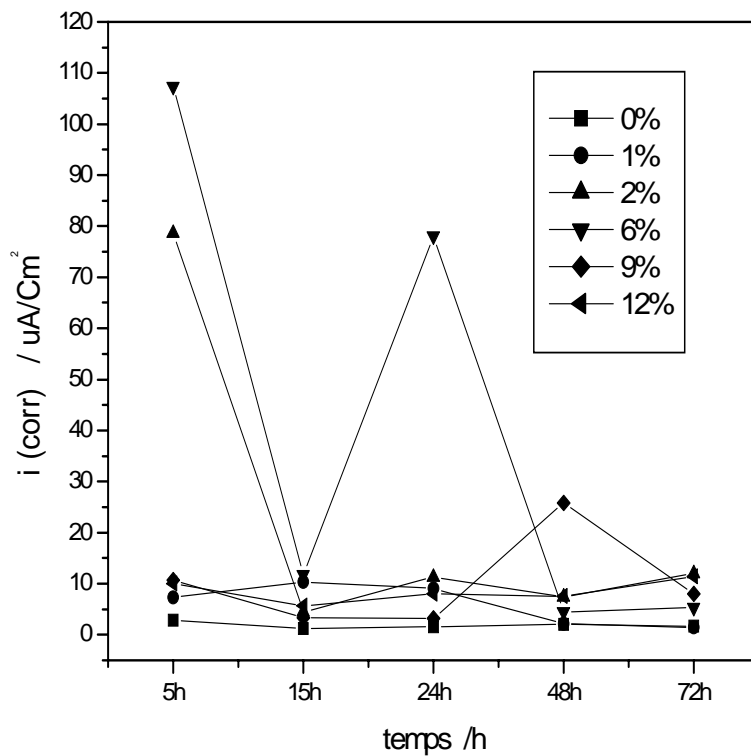


Figure.III. 25 : variation de la densité de courant $i_{(corr)}$ du couples redox Fe^{2+}/Fe^{3+} dans H_2SO_4 0.5M d'alliage contenant différents pourcentages de Sb avec le temps d'anodisation.

La conductibilité de la couche de corrosion est fonction des paramètres suivants:

- son épaisseur l
- la durée de polarisation (temps de formation de cette couche) t
- sa composition chimique (types des oxydes formés) C_{cc}
- composition de l'alliage sur lequel est formé l'oxyde C_a .

Si on parle ici de la conductivité de la couche de corrosion, nous pouvons dire que:

$$\sigma = f(l, c_{cc}, c_a t, \dots)$$

La résistance de cette couche est donnée par la relation suivante:

$$R = \rho \cdot l / s$$

S étant la surface de couche de corrosion exposée à l'oxydation qui est constante pour tous les échantillons

ρ est la résistivité (résistance spécifique) de la couche de corrosion

$$\rho = 1 / \sigma \quad \text{donc;}$$

$$R = l / s \cdot \sigma$$

Sachant que la conductance $C = 1/R$ par la suite:

$$C = s \cdot \sigma / l$$

Alors que la conductance de la couche de corrosion dépend de sa conductivité (conductance spécifique) et de son épaisseur.

Il est à noter qu'il a fallu mesurer l'épaisseur (l) par la méthode de chronopotentiométrie qui a échoué à cause de l'épaisseur si mince même avec des courants très petits de l'ordre de quelques nanoampères. Il nous a fallu d'oxyder les alliages pour quelques jours et non pas pour quelques heures afin de former des couches plus au moins ce qui n'est pas notre objectif.

Comme il n'existe pas une relation mathématique entre la conductivité de la couche de corrosion et le courant d'échange du couple redox utilisé, qui est un paramètre indirect pour notre jugement, nous pouvons dire que: l'étain à des faibles teneurs jusqu'à 1% dans l'alliage ne forme pas d'oxydes conducteurs dans la couche de corrosion qui freinent l'accroissance de son épaisseur comme dans le cas des alliages contenant plus de 2 % qui au contraire forment des oxydes conducteurs et de cette manière stoppe l'augmentation de l'épaisseur de cette couche. Donc, l'étain amincisse la couche de corrosion et forme des oxydes conducteurs. Il agit sur σ en diminuant (I) et sur (C_{cc}).

Dans un travail et suite à une oxydation potentiostatique dans le domaine de potentiel de l'électrode Pb/PbO/PbSO₄, Rocca et al. [101] ont divisé les alliages Pb-Sn en trois groupes :

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

D'après Rocca et al. [101], la couche de passivation est composée essentiellement d'une couche épaisse et dense α -PbO ayant la même quantité en étain que dans la grille. El-Ghachcham et al. [119] et Steyer [120] confirment que l'étain dans l'oxyde est essentiellement oxydé en ions Sn⁴⁺. En outre, l'épaisseur de la couche PbO augmente avec l'augmentation de la teneur en Sn dans la grille et cette couche devient électriquement isolante. D'après [69, 12], l'accroissement de PbO résulte d'une migration d'état solide des ions O²⁻. Si les interstitiels des ions O²⁻ sont les défauts essentiels dans le PbO [121], la présence des cations Sn⁴⁺ provoque une augmentation des défauts interstitiels, ainsi qu'une augmentation de la vitesse de croissance de PbO.

ii)- alliages contenant plus de 1%Sn

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

Dans ce cas, la teneur en étain trouvée dans cet oxyde est proche de celle présente dans la grille. En outre, l'étain provoque la formation des ions Sn(IV) comme a été déjà noté par quelques auteurs [89] et améliore sa conductivité électronique. D'autre part, des analyses par MET et Mossbauer ont révélé la ségrégation des espèces de Sn(IV) dans les joints des grains de

l'oxyde [119, 120] probablement comme un des trois oxydes conducteurs suivants : SnO_2 , Pb_2SO_4 [122], $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (solution solide $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$) [18, 123]. Par conséquence, lorsqu'une quantité suffisante d'oxyde conducteur précipite dans les joints des grains, la couche est court-circuitée. Cela diminue le champ électrique interne qui est la force motrice de la croissance de l'oxyde, conduisant par la suite à l'augmentation de l'épaisseur de la couche PbO

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

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

Liu [124] et Hachney [125] ont mentionné que la diffusion de l'étain par les joints des grains dans les alliages Pb-Sn joue un rôle majeur dans la croissance/dissolution de la phase $\beta\text{-Sn}$ dans la matrice métallique durant le cycle thermique.

Donc, l'oxyde formé sur les alliages riches en Sn est un bon conducteur électrique et la croissance de PbO peut être complètement inhibée au détriment d'une couche conductrice constituée d'un oxyde mixe $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{Sn}^{\text{IV}})$ comme une solution solide $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$) [12,125].

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

Conclusion

CONCLUSION

D'après les résultats exposés ci-dessus, nous pouvons en tirer les conclusions suivantes:

- 1- A partir des courbes de potentiel de circuit ouvert et les mesures de courant d'échange du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, nous constatons que la résistance de la couche de corrosion obtenue sur les alliages PbSn augmente avec la durée de polarisation due à la croissance de la couche de PbO sauf pour les alliages 2 et 5%Sn.
- 2- Pour les alliages PbSb, Sb n'a pas le même effet que l'étain. La couche obtenue pour chaque polarisation est constituée principalement d'oxyde de plomb intense qui ne se transforme pas complètement en PbSO_4 .
- 3- L'étain se trouve bénéfique pour l'augmentation de la conductivité de la couche de corrosion par rapport à l'antimoine et ceci en réduisant l'épaisseur de cette couche.
- 4- L'augmentation de la conductivité de la couche de corrosion est assurée par suite de formation d'oxydes conducteurs pour les alliages riches en étain.

Références

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M. Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Gauthiers-villars, Paris, 1963, p.485.
- [2]. P. Ruetschi and R. T. Angstadt, J. Electrochem. Soc, 111 (1964) 1323.
- [3]. S. C. Barnes and R. T. Mathieson, in D. H. Collins(ed.), Batteries 2, Pergamon, Press,Oxford, 1965,p.41-52.
- [4].J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 213-220.
- [5]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 103 (1956) 1.
- [6]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 103 (1951) 87.
- [7]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 693.
- [8]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 396.
- [9]. P.Ruetschi and B. Cahan, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [10]. P.Ruetschi and B. Cahan, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 396.
- [11]. D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaya and N. Iordanov, J. Electrochem. Soc, 116 (1969) 316.
- [12]. D. Pavlov, Electrochim. Acta., 23 (1978) 845.
- [13]. D. Pavlov, and N. Iordanov, J. Electrochim. Soc., 117 (1970) 1103.
- [14]. D. Pavlov and St. Ruevski, Electrochemical Power Sources., Praha Zari, Czechoslovakia, 1975, p. 69.
- [15]. B. A. Thompson and R. L. Strong, J. Phys. Chem., 67 (1963) 594.
- [16]. D. Pavlov and St. Ruevski, CLEHIT, BAS, Sofia, bulgaria, Lead-Acid Annual Report, 1977.
- [17]. J. S. Anderson and M. Sterns, J.Inorg. Nucl. Chem., 11(1959) 272.
- [18]. F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [19]. J. Burbank et A. Simon,J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 11.
- [20]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 49 (1952) 460.
- [21]. B. V. Krivolapova, Akad. Nauk USSR, Otd. Khim. Nauk, 1950 (1953) 539.
- [22]. J. Jmai, Metal Finish Soc. Japan, 10 (1959) 21.
- [23]. V. P. Machovets and A. Z. Lianders, JPX, 21 (1948) 441.
- [24]. D. Pavlov, M. Botton et M. Stoyanova, Publications de l'institut de chimie physique, Académie bulgare des sciences, B (1965) 55
- [25]. M. P. J. Brennan, B.N. Strup et N. A. Hampson, J. Appl. Electrochem., 4 (1974) 49.
- [26]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 525.
- [27]. D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev and A. Nasalevska, J. Power Sources., 19 (1987) 15.

- [28]. D. Pavlov and I. Balkanov, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1830-1835.
- [29]. J. Yamashita, Y. Matsumaru, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 595.
- [30]. D. C. Constable, J. Dardner, J. A. Hamilton, K. Harris, R. J. Hill, D. A. Rand, S. Swan and L. B. Zalcman, ILZRO Project LE-290 progress Report N=6 (1982).
- [31]. P. T. Mosely, J. L. Hutchison and M. A. M. Bourk, *J. Electrochem. Soc.*, 129(1982) 876.
- [32]. A. C. Simon, P. D'Antonio, S. M. Caulder, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 876.
- [33]. J. D. Jorgensen, R. Varma, F. T. Rotella, G. Cook And N.P. Yao, DOE(USA) Conf- 820508-10 (1983).
- [34]. R. J. Hill, *Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 769.
- [35]. R. J. Hill. *J. Power. Sources.*, 11 (1984) 19.
- [36]. K. Harris, R. J. Hill and D.A.J. Rand, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 474.
- [37]. R. J. Hill and I. C. Madsen, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1486.
- [38]. R. J. Hill and M. R. Houchin, *Electrochim. Acta.*, 30 (1985) 559.
- [39]. S. M. caulder, A. C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1973) 1546.
- [40]. S. M. caulder, J.S. Murday and A. C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1515.
- [41]. R. Hill, A. M. Jessel, and I.C. Madsen, in " Advances in Lead-Acid Batteries", (Pv 84- 14) K. R. Bullok and D. Pavlov, Editors, p.44 the Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1984).
- [42]. H. Bode, "Lead-Acid Batteries", R. J. Brodd and K. V. Kordesch, Translators, P.252- 255, The Electrochemical Society Series, John Wily & Sons, New York (1977).
- [43]. J. P. Pohl and H. Rickert, *Power. Sources.*, 5 (1974) 15.
- [44]. J. P. Pohl and G. L. Schlectriemen, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 521.
- [45]. J. P. Pohl and S. Atlung, *Electrochim. Acta.*, 31(1986) 392.
- [46]. J. P. Pohl and S. Atlung, *Electrochim. Acta.*, 31(1986) 873.
- [47]. A. C. Simon and E. L. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 760.
- [48]. P. Bohre, P. Garnier, J. R. Gavarri and D. Weigel, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 54.
- [49].P. Bohre, P. Garnier, J. R. Gavarri, *J. Solid State Chem.*, 52 (1984) 146.
- [50]. 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.

- [51]. T. G. Chang, in K. R. Bullock and D. Pavlov (eds.), Proc. Symp. «Advances in lead-Acid Batteries», Vol. 84-14, Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ, 1984, pp.86-97.
- [52]. R. F. Nelson and D. M. wisdom, J. Power. Sources., 33 (1991) 165-185.
- [53]. U. Hullmeine, E. Voss and A. Winse J. Power sources., 30 (1990) 99- 105.
- [54]. S. Tudor, A. Weisstuch and S. H. Dowang, Emelectrochem. Technol., 3 (1965) 90-94., 4 (1966) 406-411; 5 (1967) 21-26.
- [55]. J. L. Weininger and E. G. Siwek, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 602-606.
- [56]. S. Hattori, Yamashita, M. Kano, M. Yamane, M. Nakashima and J. Yamashita, IIZRO Projects LE-253 and LE-276, Annual Reports 1978 et 1979, International Lead Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC, USA.
- [57]. H. Nakashima and S. Hattori, Proc. Pb 80 Int. Lead Conf., Madrid, 1980, p. 80.
- [58]. D. Pavlov and R. Popova, Electrochim. Acta., 15 (1970) 1483-1491.
- [59]. P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 331-337.
- [60]. S. Kelly, N. Hampson, and K. Peters., J. Appl. Electrochem., 11(1981) 595.
- [61]. Z. Takehara, J. Power Sources., 85 (2000) 29.
- [62]. B. Culpin, A. F. Hollenkamp, D. A. J. Rand, J. Power Sources., 38 (1992) 63.
- [63]. E. Hamcenoja, T. Laitinen, G. Sundholm, A. Yli-Pentti Electrochim Acta., 34 (1989) 223.
- [64]. F. A. Fleming, G. J. May, X. Muneret, White paper on the use of lead-tin alloys in VRLA batteries for extreme telecommunication applications.
- [65]. D. Pavlov, C. N. Pouliev, E. Klaja, N. Iordanov, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 359.
- [66]. D. Pavlov, Z. Dinev, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 855.
- [67]. K. R. bullock, M. A. Buter, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 1085.
- [68]. N. Stein, E. Rocce, R. Kleim, J. M. Lecuire, T. Mcrae, Electrochem. Acta., 44 (1998) 445.
- [69]. E. Rocca, J. Steinmetz, S Weber, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 54.
- [70]. D. L. Douglas and G. W. Mao, in D. H. Collins(ed.), Power Sources, 4, Oriel Press Newcastle upon Tyne, 1973, p. 561-567.
- [71]. B. K. Mahayo, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 365-370.
- [72]. S. Hattori, M. Yamaura, M. Kono, M. Yaman, H. Nakashima, J. Yamashita and J. Nakayama, ILZRO Project LE-276, Report No. 5, 1980.[73]
- [74]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 111(1964) 765.
- [75]. E. T. Ritchie and J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 125-133.
- [76]. E. T. Ritchie and J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 299-305.
- [77]. B. K. Mahato, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 365-370.
- [78]. A. Simon, Batteries 2, Perg. Press, Ny (1965) 63.

- [79]. T. Chang, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1755.
- [80]. S. M. Caulder, A. C. Simon and j.T. Stemmler, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 461-;122 (1975) 1640-1648
- [81]. A. C. Simon and S. M. Caulder, in D. H. Collins(ed.), Power Sources, 5, Academic press, London, UK, 1975, p.109-121.
- [82]. J. P. Pohl and H. Rickert, in D. H. Collins(ed.), power Sources, 5, Academic press, London, UK, 1975, p.15-21.
- [83]. G. P. Papazov, J. P. Pohl and H. Rickert, in D. H. Collins (ed.), Power Sources., 7, (1979) 37-43
- [84]. J. P. Pohl, Prog. In Battery and Solar cells., 5 (1984) 174-182.
- [85]. J. D. Jorgensen, R. Varma, F. J. Rotella, G. Kook and N. P. Yao, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1678-1681.
- [86]. R. J. Hill, D.A.J. Rand and R. Woods, in L. J. Pearce (Ed.), Power Sources, 11, Int. Power Sources Symp. Committee, Leatherhead, UK. 1987, P. 103.
- [87]. N.J. Maskalick, J. Electrochem. Soc.,122 (1975) 19-30.
- [88]. I. Peterson, E. Ahlberg, J. Power Sources., 91 (2000) 143.
- [89]. D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi, j. Electrochem. Soc., 136 (1989) 27.
- [90]. M. N. C. Ijomah, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 2960.
- [91]. M. Bojinov, K. Salvi, J. Electrochem. Soc., 39 (1994) 791.
- [92]. P. Mattesco, N. Bui, P. Simon., J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 443.
- [93]. J. Hertz, C. Forniaseri, JP. Hilger, M. Notin, J. Power Sources., 46 (1993) 199.
- [94]. E. Rocca, Ph. D. Thesis, Nancy, France (1999)
- [95]. I.U.A.C., in: A.J. Bard, R. Parsons, Jordan (Dds) Standard Potentials in Standard Solutions Dekker Inc, 1985.
- [96]. H.k. Giess, in: K. R. Bullock. D. Pavlov (Eds). Proceedings of Symposium on Advances in Lead-Acid Batteries. Vol 84-14 the Electrochemical Society. Pennington. NJ. USA 1984. P 2416.
- [97]. K. Takahashi. N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jinbo. J. Power Sources., 30 (1999) 23.
- [98]. B.J. Carter, S.D. Stefano, L. Whitcanack, Ext. abst. No. 94, Vol. 86-2, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1986, p.133.
- [99]. R.F. Nelson, D..M. Wisdom, J. Power Sources., 33 (1991) 165.
- [100]. D. Slavov, B.S. Haran, B.n. N. Popov. F. Fleming. Journal of Power Sources., 112 (2002) 199-208.

- [101]. E. Rocca, J. Steinmetz, *Electrochemical Acta.*, 44 (1999) 4611-4618.
- [102]. R. Miraglio, L. Abert, El Ghachcham Amrani, J. Steinmetz, Jp. Hilger, *J. Power Sources.*, 53 (1995) 53.
- [103]. E. Rocca, Ph. Steyer, J. Steinmetz, 4. Ulmer *Electrochemische Tage*, Tagungsband, 347 (1996).
- [104]. N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, *J. Power Sources.*, 67 (1997) 61.
- [105]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja and N. Penazzi, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 27-33
- [106]. H. Doring, J. Garche, H. Dietz and K. Wiessener, *J. Power Sources.*, 30 (1990) 41-46.
- [107]. A. A. Jenkins, W. C. Maskell, *J. Power sources.*, 16 (1985) 171.
- [108]. W. Herrmann and G. Propstl, *Z. Electrochem.*, 61 (1957) 1134.
- [109]. J. L. Dawson, M. I. Gillibrand and J. Wilkinson, in D. H. Collins (ed), *Power sources 3*. Oriel Press, Newcastle upon Tyne, (1970) 1.
- [110]. M. Barak, (ED) *Electrochemical Power sources*, IEE, Peter Perengrinus Ltd., London (1980) 200.
- [111]. J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 1112.
- [112]. E. J. Ritschie and J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 299.
- [113]. D. E. Swets, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 925.
- [114]. A. A. Abdulazim and A. A. Ismail, *J. App. Electrochem.*, 7 (1970) 119.
- [115]. T. Rogachev, *J. Power sources.*, 23 (1988) 33
- [116]. F. Arifuku, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. App. Electrochem.*, 9 (1970) 629.
- [117]. M. T. Frost, J. A. Hamilton, K. Harris, I. R. Harrowfield, R. J. Hill, J. F. Moresly and J. A. Rand, TLZRO Project WO LE-290, international Lead- Zinc Research Organization, Progress report No 3, July- December, 1980.
- [118]. F. Caldara, A. Delmastro, G. Fracchia, and M. Maja, *J. Electrochem. Soc.*, 1279 (1980) 1869.
- [119]. A. El Ghachcham, Ph. Steyer, J. Steinmetz, P. Delacroix G. Le Caer, *J. Power sources.*, 64(1997) 35.
- [120]. Ph. Steyer, E. Rocca, J. P. Hilger, J. Steinmetz., *Corrosion 98 Paper no. 732 San Diego*, CA (1998).
- [121]. E. Rocca, J. Steinmetz, S. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999) 54.
- [122]. D. Risold, J. I. Nagata, R. O. Suzuki, *J. Phase Equilibria* 19 (1998) 213.
- [123]. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, in: *The American Ceramic, Inc (ED), Phase Diagrams for Ceramists* (1964).